



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

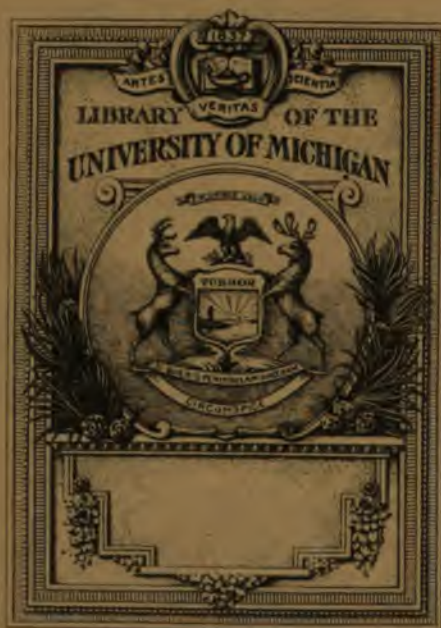
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

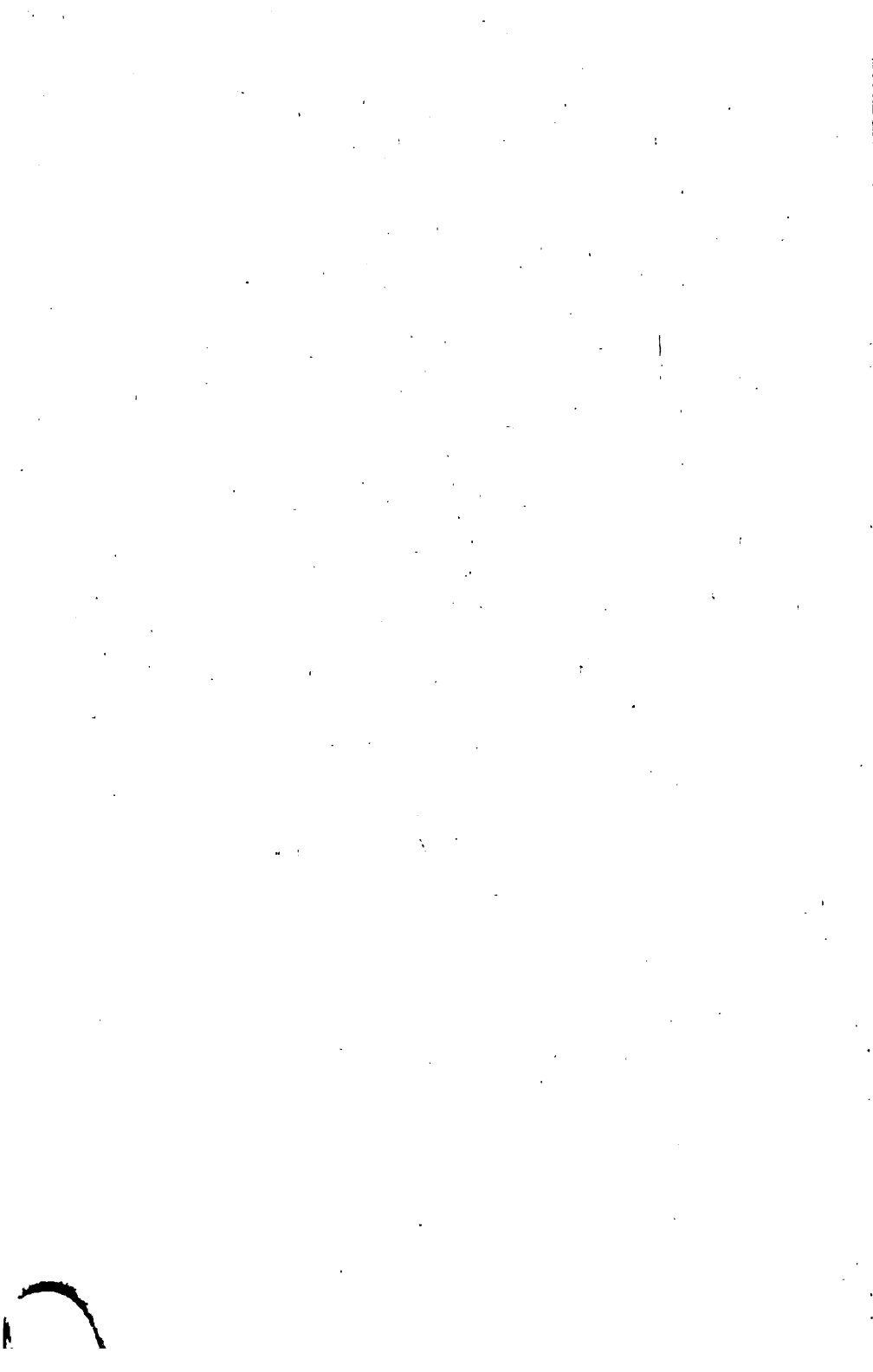


chem. l.

Q. 11

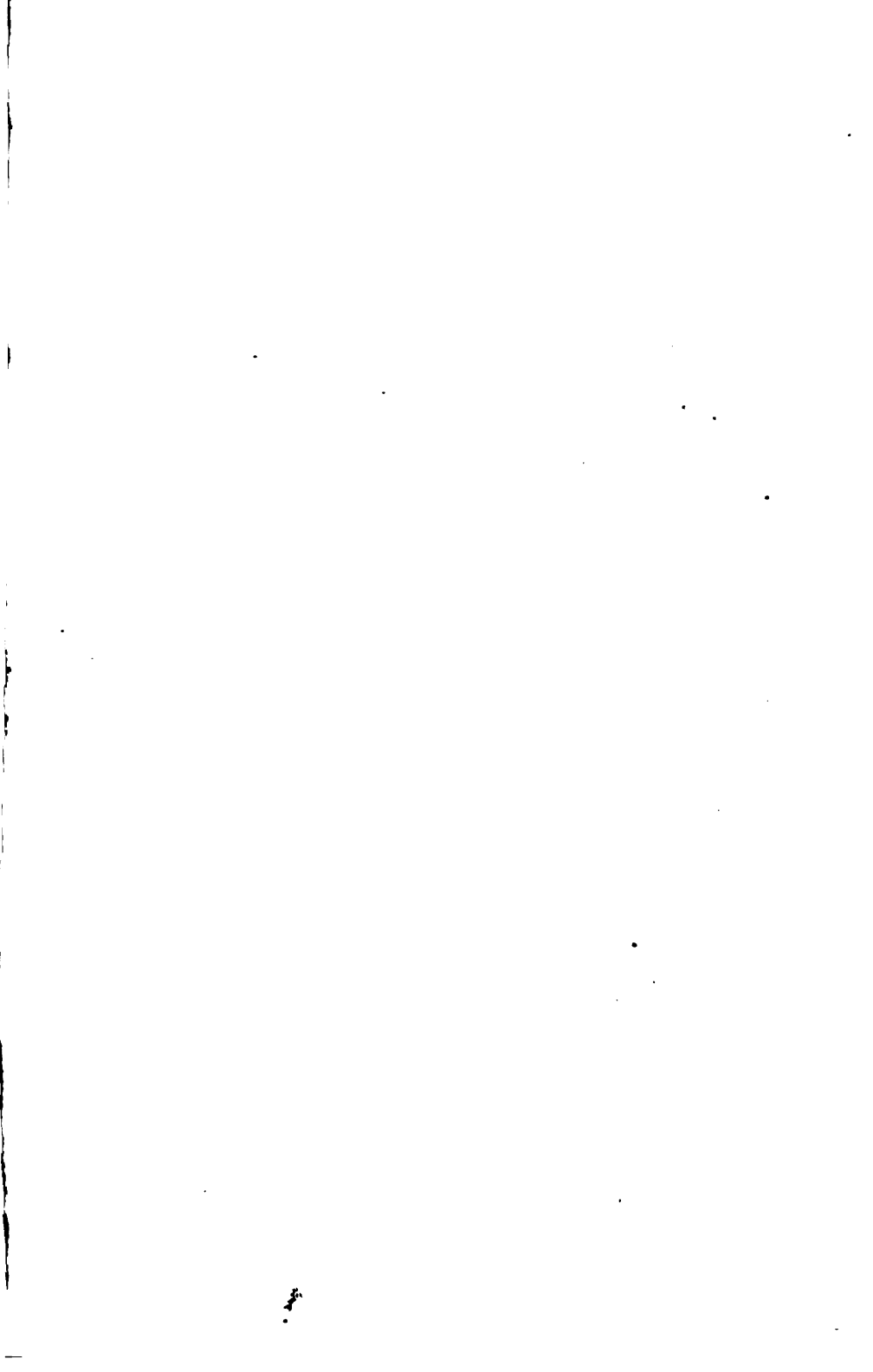
1

527









Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer
Wissenschaften.

Für 1878.

Glessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1880.

20797

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

C. Hell, H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann,
F. Nies, H. Salkowski, G. Schültz, Zd. H. Skraup,
W. Weyl, K. Zöppritz

herausgegeben von

F. F i t t i c a.

~~~~~  
**Für 1878.**

---

**Giessen.**

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1880.



Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften ist bearbeitet worden :

die Zusammenstellung der Literatur von Prof. Naumann;

die allgemeine und physikalische Chemie von Prof. Naumann (Krystallkunde, allgemeine theoretisch-chemische und thermisch-chemische Untersuchungen) und Prof. Zöppritz (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die anorganische Chemie von Prof. Hell;

die organische Chemie von Dr. Klinger (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Urethane, Harnstoffe, Harnsäure), Dr. Fittica (Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Nitroverbindungen, Amine der Fettreihe), Dr. Breuer (aromatische Amine), Dr. Schultz (Diazo- und Azoverbindungen, Alkohole der Fettreihe, aroma-

tische Alkohole, Phenole), Dr. Klinger (Aldehyde, Ketone, Campher, Chinone), Prof. Salkowski (Säuren und Säureamide), Dr. Klinger (Sulfo-säuren, Organometallverbindungen, organische Phosphor- und Arsenverbindungen), Dr. Skraup (Alkaloïde, Kohlenhydrate, Glycoside), Prof. Ludwig (Eiweißkörper, Pflanzenchemie, Thierchemie), Dr. Skraup (Gährung und Fermente);

die analytische Chemie von Dr. Fittica;

die technische Chemie von Dr. Weyl;

die Mineralogie und chemische Geologie von Prof. Nies.

## **F. Fittica.**

Aus der Reihe der Lebenden sind im Jahre 1878 folgende Chemiker ausgeschieden :

E. v. Gorup-Besanez (geb. 16. Jan. 1817, gest. 24. Nov. 1878), H. Boleslaw Fudakowski (geb. 26. Sept. 1834, gest. 26. Nov. 1878), A. Fleischer (geb. 19. Juli 1845, gest. 27. Nov. 1878), V. Regnault, A. Lamy, R. Apjohn, M. Augustin, F. A. Bohlen, H. Breitenbach, O. Heinrich, A. Isenbeck, L. Kunheim, C. A. Libosan, R. Simons, W. Umlauf, H. Vohl, R. Wagner, Malagutti, Fischer (Prag), R. Bolini, Gaultier de Claubry, G. Delafosse, A. Leymerie.

---

# Inhaltsverzeichnis.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

### Krystallkunde :

|                                                                                                    |   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| Analytisch-geometrische Behandlung der Krystallographie; parallel-<br>pipedisches System . . . . . | 1 |
| Krystallspecies; Actafiguren der Alaune . . . . .                                                  | 2 |
| Wachsen und Abschmelzen der Alaune . . . . .                                                       | 5 |
| Actversuche an Quarzkrystallen; regelmäßige Krystalle; Wärmelei-<br>tungsfiguren . . . . .         | 6 |

### Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen :

|                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Natur der Elemente; Beziehungen der Atomgewichte; Atomvolum . . . . .                                                               | 7  |
| Atomgewichte; Atomvolume; Atomgewicht des Antimons . . . . .                                                                        | 8  |
| Distanz der Wassermoleküle; katalytische Wirkungen . . . . .                                                                        | 9  |
| Aetherification . . . . .                                                                                                           | 10 |
| Chlorcalcium gegen Wasser; Trocknen der Gase; chemische Vorgänge . . . . .                                                          | 15 |
| Gesetze der chemischen Vorgänge . . . . .                                                                                           | 16 |
| Zersetzung der Metallsalze und Umkehrung der Reactionen . . . . .                                                                   | 18 |
| Reactionen bei dunkler Entladung . . . . .                                                                                          | 19 |
| Verbindung ohne Explosion . . . . .                                                                                                 | 20 |
| Unvollkommene Verbrennung von Wasserstoff-Kohlenoxydgemischen;<br>Beziehungen zwischen verschiedenen chemischen Vorgängen . . . . . | 21 |
| Chemische Verbindung; Lösung und Suspension . . . . .                                                                               | 22 |
| Neue chemische Theorie; Anziehung; Gleichgewicht ungleichartiger<br>Substanzen; Aggregatzustände; Constans der Dichte . . . . .     | 23 |
| Dichtebestimmung . . . . .                                                                                                          | 24 |
| Dichte fester Körper . . . . .                                                                                                      | 25 |
| Atomvolum und spec. Gewicht organischer Verbindungen; Sterengesetz . . . . .                                                        | 26 |

|                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Dichte des Seewassers, von Flüssigkeitsmischungen . . . . .                                                                     | 27 |
| Volumänderung bei der Neutralisation . . . . .                                                                                  | 28 |
| Affinitätstabelle; spezifisches Volum und Atomverketzung . . . . .                                                              | 29 |
| Gasdichte; Dampfdichtebestimmung . . . . .                                                                                      | 30 |
| Dichte des Thallium- und Bleichlorids . . . . .                                                                                 | 33 |
| Schmelzen und Erstarren . . . . .                                                                                               | 34 |
| Siedepunktbestimmung . . . . .                                                                                                  | 35 |
| Siedepunkt fester Kohlensäure; absoluter Siedepunkt; Siedepunkt-<br>regelmäßigkeiten . . . . .                                  | 36 |
| Sieden übereinander geschichteter Flüssigkeiten . . . . .                                                                       | 37 |
| Dampfspannung . . . . .                                                                                                         | 38 |
| Bestimmung der Dampfspannung . . . . .                                                                                          | 39 |
| Fractionirte Destillation . . . . .                                                                                             | 40 |
| Verdunsten; Verflüssigung von Sauerstoff und Wasserstoff . . . . .                                                              | 41 |
| Verflüssigung von Gasen; Zusammendrückung der Gase . . . . .                                                                    | 42 |
| Entzündung der Gase . . . . .                                                                                                   | 43 |
| Abkühlung von Gasen; Durchgang der Gase durch Capillarröhren;<br>Transpiration von Dämpfen . . . . .                            | 44 |
| Kohlensäure im Seewasser . . . . .                                                                                              | 45 |
| Kohlensäure in reinem Wasser; Diffusion der Kohlensäure durch<br>Flüssigkeiten . . . . .                                        | 46 |
| Constitution des Essigsäuredampfs . . . . .                                                                                     | 50 |
| Dampfspannungen von Salzlösungen . . . . .                                                                                      | 53 |
| Dampfspannungen und Gefrierpunkte von Salzlösungen; Kryohydrate<br>und Kryogene . . . . .                                       | 55 |
| Erstarrungs- und Ausscheidungstemperatur von Lösungen . . . . .                                                                 | 56 |
| Scheidung des Wassers von Krystallen; Krystallisation übersättigter<br>Lösungen . . . . .                                       | 57 |
| Uebersättigte Lösungen; Löslichkeit organischer Säuren, der Salicyl-<br>säure und Benzoesäure . . . . .                         | 58 |
| Löslichkeit der drei Oxybenzoesäuren und der Benzoesäure . . . . .                                                              | 59 |
| Löslichkeit von Silbersalzen . . . . .                                                                                          | 60 |
| Löslichkeit des Kalks . . . . .                                                                                                 | 61 |
| Diffusion von Lösungen; Dialyse . . . . .                                                                                       | 62 |
| Theorie der Capillarercheinungen; Ausfluß von Wasser; Vereinigung<br>fester Körper durch Druck . . . . .                        | 63 |
| Thermochemische Untersuchungen :                                                                                                |    |
| Mechanisches Wärmeäquivalent . . . . .                                                                                          | 63 |
| Wärmeleichgewicht; Wärmetheorie; mechanische Arbeit durch Dif-<br>fusion . . . . .                                              | 64 |
| Aktinische Wärmetheorie . . . . .                                                                                               | 65 |
| Nullpunkt des Thermometers; Luftthermometer; Mikrotasimeter;<br>Pyrometer; Messung hoher Siedepunkte und Temperaturen . . . . . | 67 |
| Thermoregulator; Wärmeausdehnungsgesetz . . . . .                                                                               | 68 |

|                                                                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ausdehnung der Elemente, des flüssigen Methylohlorids; Abhängigkeit des Volums von der Temperatur . . . . .                                          | 69  |
| Geschwindigkeit der Moleküle; specifische Wärmen; spec. Wärme des Berylliums . . . . .                                                               | 70  |
| Specifische Wärme und Schmelzpunkt des Berylliums . . . . .                                                                                          | 71  |
| Specifische Wärme und Schmelzwärme des Palladiums; Wärmecapazität von Flüssigkeitsgemischen . . . . .                                                | 72  |
| Verhältniß der beiden specifischen Wärmen . . . . .                                                                                                  | 73  |
| Wärmeleitung der Gase . . . . .                                                                                                                      | 75  |
| Wärmeleitung des Eises, organischer Körper . . . . .                                                                                                 | 76  |
| Wärmeleitung der Gesteine und Hölzer . . . . .                                                                                                       | 77  |
| Wärmeleitung von Krystallen, von Stein, des Eisens und Stahls durch Magnetisirung; Wärmeausstrahlung . . . . .                                       | 78  |
| Wellenlänge der unsichtbaren Wärmestrahlen; Genauigkeit thermochemischer Untersuchungen . . . . .                                                    | 79  |
| Lösungswärme der Nitate, Sulfate, Dithionate und anderer Salze . . . . .                                                                             | 82  |
| Constitution wasserhaltiger Salze . . . . .                                                                                                          | 85  |
| Wärmeentwicklung bei der Aufnahme von Wassermolekülen durch Salze . . . . .                                                                          | 89  |
| Lösungswärmen von Thalliumverbindungen; Lösungs- und Verbindungs Wärmen . . . . .                                                                    | 92  |
| Thermische Daten der Chromsäure und der Chromate . . . . .                                                                                           | 93  |
| Bildungswärmen der Wasserstoffsäuren-Hydrate; Neutralisationswärme von Ueberchlorsäure . . . . .                                                     | 94  |
| Thermochemisches Verhalten von Substitutionsproducten der Essigsäure und Benzoesäure . . . . .                                                       | 95  |
| Thermochemisches Verhalten von Phenolderivaten; Bildungswärme der Erdphosphate . . . . .                                                             | 96  |
| Verbindungswärme der Metallchloride mit Ammoniak . . . . .                                                                                           | 97  |
| Bildungswärmen des Phosphorwasserstoffs, Arsenwasserstoffs, Kohlenoxychlorids und -sulfids . . . . .                                                 | 98  |
| Bildungswärmen der Schwefelmetalle . . . . .                                                                                                         | 99  |
| Gegenseitige Verdrängung des Sauerstoffs, Chlors, Broms, Jods aus ihren Verbindungen mit den Metallen, den Metalloiden und dem Wasserstoff . . . . . | 101 |
| Zersetzung der Wasserstoffsäuren durch die Metalle . . . . .                                                                                         | 112 |
| Gegenseitige Verdrängung der schwachen Säuren . . . . .                                                                                              | 118 |
| Chlorkalk gegen Schwefelwasserstoff; Verbrennungspunkt; Flammentemperaturen . . . . .                                                                | 115 |
| Dissociation fester Körper . . . . .                                                                                                                 | 117 |
| Anomale Dampfdichte und Dissociation; Dissociation des Chloralhydrats . . . . .                                                                      | 118 |
| Dissociation der Untersalpetersäure . . . . .                                                                                                        | 120 |
| Dissociation des Schwefelammoniums . . . . .                                                                                                         | 122 |



|                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Dissociation der Ammoniaksalze, des Chlorhydrats, der Oxyde der Platingruppe . . . . . | 123 |
| Dissociation des Iridiumoxyds, des Baryumcarbonats . . . . .                           | 124 |
| Dissociation von Metallsulfiden . . . . .                                              | 125 |
| Dissociation gelöster Eisenoxysalze . . . . .                                          | 126 |

#### Elektrisch-chemische Untersuchungen :

|                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Elektricitätserregung durch Druck und Reibung, beim Durchströmen des Wassers durch enge Röhren . . . . .                                 | 129 |
| Elektrochemische Erregung . . . . .                                                                                                      | 130 |
| Elektromotorische Kraft von Metallsalzen . . . . .                                                                                       | 131 |
| Galvanische Ketten . . . . .                                                                                                             | 133 |
| Thermokette; Elektromose; Thermoëlektricität . . . . .                                                                                   | 135 |
| Thermoëlektrische Eigenschaften des Kobalts, von Legirungen . . . . .                                                                    | 136 |
| Thermoströme in Drähten; Pyroëlektricität; Wärme durch Drehen der elektrischen Moleküle . . . . .                                        | 137 |
| Elektricitätserregung durch Contact fester und gasförmiger Körper . . . . .                                                              | 138 |
| Gasbatterie; Polarisation von Platin . . . . .                                                                                           | 140 |
| Depolarisation; Leitungswiderstand des Eisens, des Quecksilbers, von Lösungen . . . . .                                                  | 141 |
| Leitungsfähigkeit von Elektrolyten . . . . .                                                                                             | 143 |
| Einfluß der Temperatur auf den Leitungswiderstand . . . . .                                                                              | 144 |
| Widerstand des Selen . . . . .                                                                                                           | 145 |
| Unipolare Elektricitätsleitung . . . . .                                                                                                 | 146 |
| Elektrische Eigenschaften von Wachs und Chlorblei; Leitungsfähigkeit und Inductionsvermögen des Wassers und Eises; Diëlektrica . . . . . | 147 |
| Elektrolyse und Elektricitätsleitung einfacher Verbindungen . . . . .                                                                    | 148 |
| Wanderung von Ionen; Elektrolyse des Wassers . . . . .                                                                                   | 150 |
| Elektrolyse von Chromaten . . . . .                                                                                                      | 151 |
| Elektrolyse von Glycosiden . . . . .                                                                                                     | 152 |
| Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen; Elektrolyse von Oxysalzen . . . . .                                              | 153 |
| Wasserzersetzung; Elektrolyse unter hohem Druck; Impulsionserscheinungen an Quecksilberoberflächen . . . . .                             | 154 |
| Dampfbildung; Verhalten der Elektricität in verdünnten Gasen . . . . .                                                                   | 155 |
| Praktische Anwendung der Elektricität . . . . .                                                                                          | 156 |

#### Magnetisch-chemische Untersuchungen :

|                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Wärmeentwicklung durch Drehung der Molekularmagnete; Thermomagnetismus . . . . .                            | 156 |
| Stahlmagnetismus; Einfluß der Dehnung auf die Magnetisirung; Coërcitivkraft des Magneteisensteins . . . . . | 157 |
| Eisensalzlösung gegen den Magnetpol . . . . .                                                               | 158 |

## Optisch-chemische Untersuchungen :

|                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Spectrometrische Untersuchung von Lichtquellen . . . . .                                                                           | 158 |
| Colorimetrie; Beziehung zwischen der Farbe des Kupfers und seiner Salze . . . . .                                                  | 159 |
| Durchsichtigkeit farbiger Flammen . . . . .                                                                                        | 160 |
| Farbe, Absorption, Phosphorescenz und Fluorescenz . . . . .                                                                        | 161 |
| Fluorescenz . . . . .                                                                                                              | 162 |
| Normale und anomale Dispersion; Brechung isomorpher Salzgemische                                                                   | 163 |
| Veränderung optischer Constanten durch die Temperatur; Brechungsindex dünner Flüssigkeitsschichten . . . . .                       | 164 |
| Brechung von Gasen und Dämpfen . . . . .                                                                                           | 165 |
| Optische Apparate; optische Constanten des Gypses . . . . .                                                                        | 166 |
| Optische Constanten verschiedener Körper, optische Structur des Eises                                                              | 167 |
| Optische Eigenschaften von Gelatineblättchen; anomale Dispersion .                                                                 | 168 |
| Spectrokoipe; Verbreiterung der Spectrallinien; Spectralbilder . .                                                                 | 169 |
| Spectrum der Schießbaumwolle; Spectrum des Sauerstoffs . . . . .                                                                   | 170 |
| Hypothese der Dissociation chemischer Elemente . . . . .                                                                           | 171 |
| Natur der Spectren . . . . .                                                                                                       | 172 |
| Spectren der Elemente und ihrer Verbindungen . . . . .                                                                             | 173 |
| Einfluß des Drucks und der Temperatur auf die Spectren von Gasen und Dämpfen . . . . .                                             | 174 |
| Spectren in Geißler'schen Röhren; Sauerstoffspectrum; helle Sauerstofflinien in der Sonne . . . . .                                | 175 |
| Quantitative Spectralanalyse; Einfluß der Dichte auf die Lichtabsorption                                                           | 176 |
| Einfluß des Lösungsmittels auf das Absorptionsspectrum; Absorptionsspectren der Körper im festen und gelösten Zustand . . . . .    | 177 |
| Änderung der Absorptionsspectren in verschiedenen Lösungsmitteln; Absorptionsspectrum des Safranins; Constitution von Lösungen . . | 180 |
| Spectrum des vom übermangans. Kalium reflectirten Lichts; Absorption der ultravioletten Strahlen . . . . .                         | 181 |
| Umkehrung der Spectrallinien von Metaldämpfen . . . . .                                                                            | 182 |
| Chemie der Sonne : Karte des Sonnenspectrums, Sauerstoff in der Sonne; ultravioletter Theil des Sonnenspectrums . . . . .          | 185 |
| Optisches Drehungsvermögen von Flüssigkeiten . . . . .                                                                             | 186 |
| Drehung des Quarzes, des Rohrzuckers; Photographie des rothen und infrarothten Spectrums . . . . .                                 | 187 |
| Chemische Wirkungen des Lichts . . . . .                                                                                           | 188 |

## Anorganische Chemie.

## Vorlesungsversuche :

|                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Entzündung von Knallgas; Verbrennung von Sauerstoff in Ammoniak; Borsaureflamme . . . . . | 190 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Dissoziation des Salmiaks . . . . .                                                                                                           | 191 |
| <b>Allgemeines :</b>                                                                                                                          |     |
| Reduction durch den galvanischen Strom . . . . .                                                                                              | 191 |
| Oxydations- und Reductionstabelle; Einwirkung wasserfreier Oxyde auf<br>Kaliumcarbonat; Darstellung von Metallchloriden . . . . .             | 192 |
| <b>Metalloide :</b>                                                                                                                           |     |
| Allotropische Zustände des Wasserstoffs . . . . .                                                                                             | 198 |
| Ozon in der Atmosphäre . . . . .                                                                                                              | 195 |
| Wasserstoffsuperoxyd; Ozonentwickler . . . . .                                                                                                | 196 |
| Beständigkeit, Löslichkeit von Ozon; Wasserstoffsuperoxyd . . . . .                                                                           | 197 |
| Atmosphärisches Wasserstoffsuperoxyd . . . . .                                                                                                | 200 |
| Monokline Schwefelkrystalle; Bildung von Wasserstoffsuperoxyd;<br>Ozon und Ueberschwefelsäure . . . . .                                       | 201 |
| Ueberschwefelsäureanhydrid . . . . .                                                                                                          | 208 |
| Di- und trithionsaure Salze . . . . .                                                                                                         | 204 |
| Nichtexistenz der Pentathionsäure . . . . .                                                                                                   | 205 |
| Sulfuryloxychlorid . . . . .                                                                                                                  | 206 |
| Schwefelselenoxytetrachlorid . . . . .                                                                                                        | 207 |
| Sulfuryloxychlorid gegen Titanetetrachlorid; Sulfuryloxybromid und<br>Schwefeloxytetrabromid . . . . .                                        | 208 |
| Schwefelchloride; Schwefelbromide . . . . .                                                                                                   | 209 |
| Amidosulfonsäure und Salze . . . . .                                                                                                          | 210 |
| Ammoniumselenat; flüssiges Chlor . . . . .                                                                                                    | 212 |
| Constanter Chlorstrom; Phosphorsäure in der Salzsäure; Salzsäure ge-<br>gen Sulfate . . . . .                                                 | 218 |
| Salzsäure gegen Doppelphosphate, gegen Metallsalze . . . . .                                                                                  | 214 |
| Salzsäure gegen Ätherschwefels. Salze; Explosion durch Salpetersalzsäure<br>Bromwasserstoffsäure-Hydrat; Jodwasserstoffsäure-Hydrat . . . . . | 215 |
| Ozon gegen Jod; Jodtrichlorid gegen Schwefelkohlenstoff; Ammoniak<br>in der Atmosphäre; Salmiakgeist; saure Ammoniumsulfate . . . . .         | 217 |
| Ammoniumsalze im Meerwasser . . . . .                                                                                                         | 218 |
| Unterbromigs. Alkalien gegen Ammoniumsalze, Harnstoff und Oxamid;<br>Ammoniumtrijodid . . . . .                                               | 219 |
| Bildung der salpetrigen Säure aus Salpetersäure . . . . .                                                                                     | 220 |
| Ozon gegen salpetrige Säure; salpetrige Säure; Ammoniumnitrit und<br>-nitrat . . . . .                                                        | 221 |
| Salpeterbildung, durch Bacterien; untersalpetrigs. Salze . . . . .                                                                            | 222 |
| Nitroxylsulfat; Löslichkeit des Phosphors in Essigsäure . . . . .                                                                             | 223 |
| Unterphosphorsäure und Salze . . . . .                                                                                                        | 224 |
| Wasserdampf gegen glühende Holzkohlen . . . . .                                                                                               | 226 |
| Kohlensäure gegen Schwefelwasserstoff; Kieselsäure; Kieselsäure-<br>membran . . . . .                                                         | 227 |
| Absorption des Kohlenoxyds . . . . .                                                                                                          | 228 |

|                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------|-----|
| Kohlenoxychlorid; Borwasserstoff; natürliche Borsäure . . . . . | 229 |
| Boroxychlorid; Borfluorwasserstoff . . . . .                    | 230 |

## Metalle:

|                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Metallarsenide . . . . .                                                              | 231 |
| Beginn der Reduction von Metalloxyden . . . . .                                       | 232 |
| Kaliumdoppeljodide; Natriumsulfat . . . . .                                           | 236 |
| Natriumcarbonat; Cäsium- und Rubidiumsalze . . . . .                                  | 237 |
| Krystallisirter Kalk, Strontian und Baryt . . . . .                                   | 238 |
| Calciumdoppelsulfate . . . . .                                                        | 239 |
| Reduction der Magnesia . . . . .                                                      | 240 |
| Stickstoff-Magnesium; Alkalinität der Magnesiumsalze; Beryllium . . . . .             | 241 |
| Oxydation von Aluminium . . . . .                                                     | 244 |
| Aluminiumamalgam; Didym-, Cer- und Lanthanverbindungen . . . . .                      | 245 |
| Didym- und Lanthanverbindungen . . . . .                                              | 246 |
| Gallium: Atomgewicht, Legirungen . . . . .                                            | 251 |
| Reines Gallium . . . . .                                                              | 253 |
| Galliumverbindungen . . . . .                                                         | 254 |
| Terbium und Verbindungen . . . . .                                                    | 255 |
| Philippium . . . . .                                                                  | 257 |
| Decipium . . . . .                                                                    | 259 |
| Erden des Gadolinit; Terbinerde . . . . .                                             | 260 |
| Ytterbinerde; Sphylit . . . . .                                                       | 261 |
| Mosandrum; vanadins. Kupfer . . . . .                                                 | 262 |
| Eisenoxydhydrat; dialysirtes Eisen . . . . .                                          | 263 |
| Eisenverbindungen; Eisensaccharat; Eisenalbuminat . . . . .                           | 264 |
| Allotropie des Magneteisens; Ferrite . . . . .                                        | 265 |
| Doppelsulfate der Sesquioxyde von Eisen, Mangan, Chrom und Aluminium . . . . .        | 267 |
| Doppelsalze der Protosulfate . . . . .                                                | 269 |
| Phosphate des Eisens und Aluminiums . . . . .                                         | 270 |
| Zersetzung von Eisenpyriten; Aufschließung von Chromeisenstein . . . . .              | 273 |
| Aufbewahrung von Chromsäure; Purpureochromverbindungen; Manganite . . . . .           | 274 |
| Zersetzung von Kaliumpermanganat . . . . .                                            | 275 |
| Reductionsmittel gegen Kaliumpermanganat . . . . .                                    | 276 |
| Gase gegen Kaliumpermanganat; Mangantetrachlorid . . . . .                            | 277 |
| Luteokobaltsalze, Purpureokobaltsalze . . . . .                                       | 278 |
| Kobaltocyanalkium . . . . .                                                           | 282 |
| Nickeloxyduloxyd; krystallisirtes Zinkoxyd . . . . .                                  | 283 |
| Zinksulfhydrat; übermangans. Zink; spontane Veränderung von Cadmium; Indium . . . . . | 284 |
| Allotropische Modificationen des Kupfers . . . . .                                    | 285 |
| Hydrogenisirtes Kupfer; Oxydation durch Kupferoxydammoniak . . . . .                  | 286 |
| Einwirkung der Schwefelsäure auf Kupfer . . . . .                                     | 287 |
| Doppelsalze des unterschwefl. Kupferoxyduls . . . . .                                 | 288 |
| Kupfersulfid; Nichtexistenz . . . . .                                                 | 289 |

|                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Halogene gegen Bleioxyd; Bleisäquioxyd . . . . .                                                                                   | 290 |
| Bleisulfat gegen Chlornatrium; Thalliumfarben; Thalliumdoppelcyanide . . . . .                                                     | 291 |
| Wismuthverbindungen; Wismuthsäure . . . . .                                                                                        | 298 |
| Bleigehalt und Ammoniakgehalt des basischen Wismuthnitrats; Verunreinigung des Wismuths; Doppelsalz des Wismuthtrijodids . . . . . | 294 |
| Wismuthsalze, Zinntetrabromid; Atomgewicht des Antimons; Sulfate des Vanadinpentoxyds . . . . .                                    | 295 |
| Vanadimoxyfluoride . . . . .                                                                                                       | 298 |
| Niobium; neues Niobchlorid; molybdäns. Ammon . . . . .                                                                             | 300 |
| Wolframs. Salze . . . . .                                                                                                          | 301 |
| Reinigung des Quecksilbers; Quecksilberchlorür gegen Agentien; Quecksilbersulfat gegen Halogenwasserstoffsäuren . . . . .          | 302 |
| Silber- Kupfer- und Gold-Kupferlegirungen . . . . .                                                                                | 308 |
| Sauerstoffabsorption des Silbers . . . . .                                                                                         | 304 |
| Reduction des Chlorniters . . . . .                                                                                                | 305 |
| Ammonium-Silberjodid; Calciumsilberjodid; arsenige. Silber gegen Ammoniak und Essigsäure . . . . .                                 | 307 |
| Krystallisirtes Gold, Goldamalgame . . . . .                                                                                       | 308 |
| Löslichkeit des Platins in Schwefelsäure; Platinammoniumverbindungen . . . . .                                                     | 309 |
| Knallplatine . . . . .                                                                                                             | 310 |
| Platojodonitrite . . . . .                                                                                                         | 312 |
| Phosphorplatinchloride . . . . .                                                                                                   | 315 |
| Neues Palladaminchlorid; Atomgewicht des Iridiums . . . . .                                                                        | 316 |
| Iridium doppelsalze . . . . .                                                                                                      | 317 |
| Davyum . . . . .                                                                                                                   | 318 |

## Organische Chemie.

### Allgemeines :

|                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Organische Verbindungen gegen Chromoxychlorid; reducirende Eigenschaft organischer Verbindungen . . . . .                                                           | 319 |
| Hydroxylicung durch Oxydation; organische Verbindungen gegen Fluorbor; organische Cyanide . . . . .                                                                 | 320 |
| Bildung und Zersetzung organischer Cyanide . . . . .                                                                                                                | 321 |
| Wasserentziehende Mittel gegen Säureanhydride . . . . .                                                                                                             | 322 |
| Organische Körper gegen Kupferoxydammoniak; Reactionen des Nitrosylsilbers; Erkennung von Orthodiaminen . . . . .                                                   | 327 |
| Imidothioäther . . . . .                                                                                                                                            | 328 |
| Ungesättigte Kohlenwasserstoffe gegen salpetrige Säure; Bromwasserstoffaddition; Ammoniak gegen Dinitrochlorbenzol; Nitroverbindungen in Amidverbindungen . . . . . | 329 |

## Cyanverbindungen :

|                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ferridcyanverbindungen . . . . .                                                          | 380 |
| Kobaltcyanüre . . . . .                                                                   | 381 |
| Nitroprussidverbindungen gegen Chlor; Selenocyanate; Goldcyanürdop-<br>pelsalze . . . . . | 382 |
| Isomere Cyanursäuren . . . . .                                                            | 384 |

## Nitrile, Cyanamid und Verwandtes :

|                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----|
| Umwandlung der Nitrile in Amide und Imide . . . . .                         | 386 |
| Cyanoform; Aethoxyacetonitril; Aethylencyanür . . . . .                     | 341 |
| Imidopropionitril; Benzonnitril; Dicyanamid; Melamin aus Guanidin . . . . . | 342 |
| Darstellung von Säurecyamiden . . . . .                                     | 348 |
| Kohlensäure gegen Metalloyamide . . . . .                                   | 344 |
| Thiodicyandiamin . . . . .                                                  | 345 |
| Cyanamid in Ammelid; Synthese des Glycocyamins . . . . .                    | 347 |
| Halogene gegen Guanidin . . . . .                                           | 348 |
| Guanidinkohlensäureäther; Cyanguanidine . . . . .                           | 350 |

## Urethane, Harnstoffe, Sulfoharnstoffe :

|                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Methyluraminplatinchlorid und -goldchlorid . . . . .                                          | 351 |
| Harnstoff gegen unterchlorige Säure und Blausäure; Cyanacetylharnstoffe . . . . .             | 352 |
| Harnstoff gegen Trichlormilchsäure; Acetylenharnstoff . . . . .                               | 353 |
| Kaliumtetranitrodiphenylharnstoff . . . . .                                                   | 354 |
| Sulfverbindungen des Thioharnstoffs . . . . .                                                 | 355 |
| Bildungsgleichung für Phenyl- und Aethylsenfö . . . . .                                       | 356 |
| Phenylsenfö gegen Schwefelsäureanhydrid; Biguanid; Harnstoff gegen<br>Tolylglycocol . . . . . | 357 |
| Oxydation von Carbothialdin, Thioharnstoffen u. s. w. . . . .                                 | 358 |
| Phenylthiocarbamins. Kalium . . . . .                                                         | 359 |
| Carbaminsulfocessigsäure = Carbaminthioglycolsäure . . . . .                                  | 360 |

## Harnsäure und Abkömmlinge :

|                                                          |     |
|----------------------------------------------------------|-----|
| Harnsäureformel . . . . .                                | 360 |
| Alloxantin; Parabandibenzoesäure . . . . .               | 361 |
| Allantoinsäure, Allantoxansäure; Allantoxaldin . . . . . | 362 |
| Hydroxansäure; Dimethylharnsäure . . . . .               | 363 |
| Pyroxanthin . . . . .                                    | 364 |
| Bildung von Xanthinkörpern aus Eiweiß . . . . .          | 365 |

## Kohlenwasserstoffe der Fettreihe :

|                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Synthese ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Olefine) . . . . .                                                      | 366 |
| Kohlenwasserstoffe aus Mangan Eisen; Kohlenwasserstoffe gegen Palladium . . . . .                                  | 367 |
| Kohlenwasserstoffe aus Halogenverbindungen, aus Harzöl; Kohlenwas-<br>serstoffe der Fettreihe gegen Brom . . . . . | 368 |

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Jodäthyl gegen Zink; Aethylen gegen Fluorbor . . . . .                                          | 370 |
| Aethylen gegen unterchlorige Säure; Aethylen und Glycol; Acetylen gegen Schwefelsäure . . . . . | 371 |
| Isomere Propylderivate; Isobutylcarbinoljodid und Isobutylen gegen Basen . . . . .              | 372 |
| Pseudobutylen (normales Dimethyläthyl); isomere Butylene (Methylallyl; Aethylvinyl) . . . . .   | 373 |
| Isopropylacetylen; Amylen des Diäthylcarbinols gegen Jodwasserstoff, Diamylenbromür . . . . .   | 374 |
| Amylen, Darstellung; Valerylen in Terpilen . . . . .                                            | 375 |
| Oxydation von Valerylen; Isopropyläthyl; Hexylen aus Dimethylisopropylcarbinol . . . . .        | 376 |
| Oxydation von $\beta$ -Hexylen . . . . .                                                        | 377 |
| Hexylene, Structur und Polymerisation . . . . .                                                 | 378 |
| Hexoylen; Oxydation des Diallyls; Diallylen . . . . .                                           | 379 |
| Kohlenwasserstoffe aus Allyldimethylcarbinol und Allyldipropylcarbinol . . . . .                | 380 |

#### Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe :

|                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Aromatische Kohlenwasserstoffe gegen Aluminiumbromid . . . . .                                                                  | 381 |
| Constitution des Benzols; Benzolverlauf . . . . .                                                                               | 382 |
| Benzolderivate, Untersuchung; Benzerythren; Hydrogenisation des Benzols . . . . .                                               | 383 |
| Benzol gegen Propyl- und Isopropylbromür; Benzol und Toluol gegen Sauerstoff und Schwefel; Benzol gegen Chlorschwefel . . . . . | 384 |
| Toluol gegen Schwefelsäuremonochlorhydrin; Styrol und Polymere . . . . .                                                        | 385 |
| o- und p-Xylol, Darstellung und Derivate . . . . .                                                                              | 386 |
| Xylol gegen Schwefelsäuremonochlorhydrin; synthetisches Xylol . . . . .                                                         | 387 |
| Cumol (Isopropylbenzol); synthetisches Cymol; Durol; Hexamethylbenzol . . . . .                                                 | 388 |
| Kohlenwasserstoffe aus russischem Terpentinöl . . . . .                                                                         | 389 |
| Chlorwasserstoff-Terpentinöl gegen Natrium . . . . .                                                                            | 390 |
| Naphtalin gegen Chlor; Naphtalinverbindungen gegen Chloral . . . . .                                                            | 391 |
| p-Dipropylbenzol und Derivate . . . . .                                                                                         | 393 |
| Fluorboräthyl gegen Campher ( $C_{15}H_{15}$ ); Diphenylenmethan (Fluoren) . . . . .                                            | 395 |
| Constitution des Phenanthrens . . . . .                                                                                         | 396 |
| Untersuchung von Rohanthracen . . . . .                                                                                         | 397 |
| Idryl; Fluoranthen . . . . .                                                                                                    | 399 |
| Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ aus Styrolenalkohol . . . . .                                                                  | 400 |
| Benzyleymol und Derivate . . . . .                                                                                              | 402 |
| p-Diphenylbenzolnitroderivate; Diphenylenphenylmethan . . . . .                                                                 | 403 |
| Diphenylentolylmethan; Dithymoläthan (Dithymyläthan) . . . . .                                                                  | 404 |
| Hexäthylbenzol; Tetraphenyläthan . . . . .                                                                                      | 405 |
| Tetraphenyläthanderivate . . . . .                                                                                              | 406 |

#### Halogenverbindungen der Fettreihe :

|                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| Halogenderivate gegen Chlorkohlensäureäther . . . . .                   | 407 |
| Oxydation von Halogenderivaten; Chlorbromderivate der Olefine . . . . . | 408 |



|                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Halogenverbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe gegen Wasser und Bleioxyd . . . . .                         | 409 |
| Bromirung von Chloräthyl . . . . .                                                                               | 410 |
| Äthylenverbindungen in Acetylverbindungen; Brommethyl . . . . .                                                  | 411 |
| Chloroform; Bromoform; Bromäthyl gegen Chlor; Äthylen gegen Mono- und Trichlorjod; Chloräthylenchlorür . . . . . | 412 |
| Dibromäthylen gegen unterbromige Säure; Chlorjod- und Bromjodäthylen . . . . .                                   | 413 |
| Monochloracetylen; Polymerisation von Vinylbromür . . . . .                                                      | 414 |
| Hexachlorkohlenstoff; Allylbromid; Trimethylenbromür; Hexylenderivate aus Mannit . . . . .                       | 415 |
| Oxydation von Halogenverbindungen . . . . .                                                                      | 416 |
| Halogenverbindungen der aromatischen Reihe :                                                                     |     |
| Monochlorbenzol gegen Schwefelsäuremonochlorhydrin . . . . .                                                     | 416 |
| Tri- und Tetrachlorbenzole; Monobrombenzol gegen Schwefelsäuremonochlorhydrin . . . . .                          | 417 |
| p-Chlorbensylverbindungen; p-Jodbensylverbindungen . . . . .                                                     | 418 |
| Monobromäthyltoluol; Chlorcymol; $\eta$ -Naphtalinderivate . . . . .                                             | 420 |
| Halogenderivate des Phenanthrens . . . . .                                                                       | 421 |
| Nitroverbindungen der Fettreihe :                                                                                |     |
| Nitrosoverbindungen der Fettreihe . . . . .                                                                      | 426 |
| Nitroäthan; Nitroverbindungen der Fettreihe; Nitrobutylen . . . . .                                              | 429 |
| Nitroverbindungen der aromatischen Reihe :                                                                       |     |
| Chlornitroderivate gegen Schwefelalkalien . . . . .                                                              | 430 |
| $\alpha$ -Monochlordinitrobenzol gegen Reagentien . . . . .                                                      | 432 |
| $o$ -Dinitrobenzolderivate . . . . .                                                                             | 433 |
| Trinitrobenzol . . . . .                                                                                         | 434 |
| Nitrocymolderivate . . . . .                                                                                     | 435 |
| Amine der Fettreihe :                                                                                            |     |
| Mercurialin = Methylamin; Äthylamin; Äthylidenimidsilbernitrat . . . . .                                         | 436 |
| Methylenmethylamin; Trimethylamin gegen Schwefelkohlenstoff; Isobutyljodid in Trimethylcarbinolamin . . . . .    | 437 |
| Amylidenaminisilbernitrat; Picolinderivate . . . . .                                                             | 438 |
| Trimethylglyceramin; Bildung tertiärer Aminbasen; Triisobutylamin . . . . .                                      | 441 |
| Trimethylcarbinamin; Nitrososulfur . . . . .                                                                     | 442 |
| Amidotrimethylbutylactinsäure (Amidotrimethyloxybuttersäure) . . . . .                                           | 443 |
| Salm. Diacetonamin gegen Blausäure . . . . .                                                                     | 444 |
| Vinyldiacetonamin . . . . .                                                                                      | 445 |
| Benzaldiacetonamin . . . . .                                                                                     | 446 |
| $\alpha$ -Benzaldianisylhydroxylamin; Vanillodiacetonamin . . . . .                                              | 447 |
| Aromatische Amine :                                                                                              |     |
| Aromatische Amine gegen Chlorjod . . . . .                                                                       | 448 |

|                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Aromatische Amine gegen Quecksilberchlorid und Benzotrifchlorid . . . . .                              | 452 |
| Condensationen tertiärer aromatischer Basen . . . . .                                                  | 453 |
| Aldehydine . . . . .                                                                                   | 454 |
| Aromatische Nitrosamine . . . . .                                                                      | 458 |
| Phenylamin gegen Kupferchlorür; Anilin, Toluidin und Naphtylamin<br>gegen Cholesterylchlorür . . . . . | 459 |
| Halogenschwefelverbindungen gegen Anilin und Acetanilid . . . . .                                      | 460 |
| Kobaltchlorür gegen Anilin; Anilindoppelsalze . . . . .                                                | 462 |
| Anilin gegen Thionylchlorid und Kaliumdichromat; m-Chloracetanilid;<br>Dichloraniline . . . . .        | 462 |
| Trichlor- und Tetrachloraniline; Dichloranilin; Chloracetaniline . . . . .                             | 463 |
| Mono- und Dijodanilin . . . . .                                                                        | 464 |
| Chlorphenylendiamin; Pikramid gegen Schwefelammonium . . . . .                                         | 465 |
| Doppolverbindungen des Pikramids; Dimethylanilin gegen Brom . . . . .                                  | 466 |
| Anilinschwarz . . . . .                                                                                | 467 |
| Amidoazobenzol; Farbstoffkömmlinge der methylirten Aniline und Toluidine . . . . .                     | 469 |
| Methenyl-o-phenylendiamin und Propenylphenylendiamin . . . . .                                         | 470 |
| p-Xylidin . . . . .                                                                                    | 471 |
| Spaltung des Trimethylphenylammoniumjodürs; Chlornaphtylamin . . . . .                                 | 472 |
| Methylderivate des $\alpha$ -Naphtylamins . . . . .                                                    | 473 |
| Brom- und Dibromacetnaphtalid; substituierte Toluidine . . . . .                                       | 474 |
| Monomethyl-o-toluidin; Amidverbindungen des Diphenyls . . . . .                                        | 475 |
| Cyanhydrat des Benzoylanilids; Tribenzylamin und Derivate . . . . .                                    | 476 |
| Triphenylmethan und Rosanilin . . . . .                                                                | 478 |
| Base aus Benzalchlorid und Anilin ( $C_{19}H_{16}N_2$ ) . . . . .                                      | 482 |
| <b>Diazo- und Azoverbindungen (Indigo):</b>                                                            |     |
| Diazoverbindungen gegen Mercaptan; Diazosulfosäuren gegen Phenole . . . . .                            | 483 |
| Diazoäthoxan ( $C_8H_{10}N_2O_2$ ) . . . . .                                                           | 489 |
| Hydrazinverbindungen . . . . .                                                                         | 490 |
| Azobenzol . . . . .                                                                                    | 494 |
| Azobenzolsulfosäuren . . . . .                                                                         | 495 |
| Hydrazobenzolsulfosäuren . . . . .                                                                     | 496 |
| m-Asoxybenzolsulfosäure . . . . .                                                                      | 497 |
| Asophenole . . . . .                                                                                   | 498 |
| Dichlorasophenol (Chlorchinonimid) . . . . .                                                           | 501 |
| Isomere Asophenetole . . . . .                                                                         | 502 |
| Isomere Azotoluole . . . . .                                                                           | 504 |
| m-Hydrazotoluol . . . . .                                                                              | 505 |
| p-Hydrazotoluol . . . . .                                                                              | 506 |
| Asoxytoluidine . . . . .                                                                               | 507 |
| Azo- und Hydrazotoluolsulfosäure; o-Azobenzoesäure; Isoindol; Synthese<br>des Oxindols . . . . .       | 508 |
| Synthese des Isatins und Indigblau's; Molekulargröße des Indigo's . . . . .                            | 509 |
| Oxindol aus Isatin; Ammoniakderivate des Isatins . . . . .                                             | 510 |

## Alkohole der Fettreihe :

|                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Bildung von Alkoholen; Alkohole des Fuselöls; Esterbildung . . . . .                                         | 518 |
| Esterbildung mit organischen Säuren . . . . .                                                                | 516 |
| Alkohole gegen Oxalsäure; mehratomige Alkohole gegen Borax und <sup>a</sup><br>Borsäure . . . . .            | 517 |
| Alkohole gegen schweflige Säure; Methylalkohol gegen Chlorsink;<br>Trimethylsulfinsalze . . . . .            | 518 |
| Aethylalkohol gegen Chlorsink . . . . .                                                                      | 519 |
| Natriumäthylat; Aethyläther: Hydrat, gebromter; Salpetrigsäureäther;<br>Trichloroacetal . . . . .            | 520 |
| Tetrachloräther; Acetylchloralalkoholat; Vinyläthyläther . . . . .                                           | 521 |
| Glycol; Glycole gegen Schwefelsäure und Sulfurylchlorid . . . . .                                            | 522 |
| Aethylenmonoborat; polymeres Aethylenoxyd; Isopropylborat; Poly-<br>glycerine . . . . .                      | 523 |
| Isopropylglycol; Propylglycol; Propylenglycol; Glycerin gegen Borax,<br>Natriumdicarbonat und Kali . . . . . | 524 |
| Glycerin gegen salzs. Anilin; Monochlorhydrin; Epichlorhydrin gegen<br>Kaliumcyanat; Amylalkohol . . . . .   | 525 |
| Amylnitrit; Amylenglycol; Diäthylallylcarbinol; Zinkmethyl gegen<br>bromirte Säurebromide . . . . .          | 526 |
| Tetramethyläthylenglycol (Pinakon); Hexylenglycol; Propargyl-<br>alkohol . . . . .                           | 527 |
| Quercit, Untersuchungen . . . . .                                                                            | 528 |
| Quercit; Mannit; Isodulcit (Rhamnodulcit) . . . . .                                                          | 529 |
| Caprylalkohol gegen Borsäureanhydrid; Diallylpropylcarbinol . . . . .                                        | 530 |
| Dipropylallylcarbinol; Dialkylsulfide gegen Oxydationsmittel . . . . .                                       | 531 |
| Thioester; Thiacetalsäureanhydrid gegen Baryumsuperoxyd . . . . .                                            | 534 |

## Aromatische Alkohole :

|                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| Cuminalkohol gegen Zinkstaub . . . . .                                  | 534 |
| Hydrobenzoline; Styrolenalkohol; Pinakoline . . . . .                   | 535 |
| Pinakon = Tetramethyläthylenglycol; Dimethylisopropylcarbinol . . . . . | 536 |
| Thiobenzpinakon; Thiobenzophenon . . . . .                              | 537 |

## Phenole :

|                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------|-----|
| Bildung von Phenolen; Aetherschwefelsäuren der Phenole . . . . . | 538 |
| m-Chlorphenol . . . . .                                          | 542 |
| Perechlorphenolchlorid . . . . .                                 | 543 |
| Tribromphenol; Phenoldisulfosäure gegen Brom . . . . .           | 544 |
| Bildung der Nitrophenole; m-Nitrophenol . . . . .                | 545 |
| Monobrom-o-nitroanisol . . . . .                                 | 546 |
| Dibrom-o-nitrophenol; m-Amidophenol; Dinitrophenole . . . . .    | 547 |
| p-Brom- $\beta$ -dinitrophenol; Acetylamidophenole . . . . .     | 550 |
| Dämidophthalin des Phenols . . . . .                             | 551 |

|                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Brom- und Dibrom-o-anisidin; o-Oxyphenylsulfonharnstoff . . . . .                                             | 552 |
| Thiophenol gegen Schwefelsäuremonochlorhydrin; Brenkatechin; Mononitrobrenkatechin . . . . .                  | 553 |
| Dibromdimethylbrenkatechin (Dibromveratrol); Resorcin gegen Salzsäure . . . . .                               | 554 |
| Dimethylresorcinderivate . . . . .                                                                            | 555 |
| Resorcin gegen Sulfurylchlorid . . . . .                                                                      | 556 |
| Halogenverbindungen des Resorcins und Orcins . . . . .                                                        | 559 |
| Pentabromresorcin gegen Anilin; Resorcin gegen Oxalsäure . . . . .                                            | 560 |
| Fluoresceïn, Farbstoffe . . . . .                                                                             | 561 |
| Fluoresceïn gegen Nitrosulfonsäure; Aureosin . . . . .                                                        | 562 |
| Chinon und Hydrochinon; Nitroderivate des Hydrochinons . . . . .                                              | 563 |
| Dimethylhydrochinonderivate . . . . .                                                                         | 565 |
| Hydrochinonphthalinderivate . . . . .                                                                         | 566 |
| Cedriret (Dimethyläther der Pyrogallussäure) . . . . .                                                        | 567 |
| Aethylcedriret (Aethyläther der Pyrogallussäure) . . . . .                                                    | 568 |
| Trinitrosophloroglucin und Derivate . . . . .                                                                 | 570 |
| Trinitrophloroglucin und Derivate . . . . .                                                                   | 571 |
| p-Toluoldisulfid gegen Schwefelsäuremonochlorhydrin; isomere Kresole . . . . .                                | 572 |
| Isomere Oxytoluylaldehyde und Oxytoluylsäuren . . . . .                                                       | 573 |
| Hydrotoluchinon und Abkömmlinge . . . . .                                                                     | 576 |
| Pentabromorcin; isomere Xylenole . . . . .                                                                    | 579 |
| Derivate des Anisols (o-Vinylanisol, o-Allylanisol, o-Butenylanisol) . . . . .                                | 582 |
| Pseudocumenol und Derivate . . . . .                                                                          | 583 |
| Isomere Propylphenole . . . . .                                                                               | 584 |
| Propylpyrogallussäure und Derivate . . . . .                                                                  | 585 |
| Anethol gegen Fluorbor; Thymol . . . . .                                                                      | 587 |
| Thymol gegen Kali; Diphenole . . . . .                                                                        | 588 |
| Dinitrodiphenol; Tetrajoddiphenylendioxyd . . . . .                                                           | 590 |
| Dioxydiphenylmethan; Bensylkresol; Diphenoläthan . . . . .                                                    | 591 |
| Diphenoläthanderivate . . . . .                                                                               | 592 |
| Hydrocöbulignon; Dithymoläthan . . . . .                                                                      | 593 |
| Aurin . . . . .                                                                                               | 594 |
| Rosolsäure und Aurin . . . . .                                                                                | 595 |
| Corallin und Derivate . . . . .                                                                               | 596 |
| Hexamethylrosolsäure (Eupittonsäure) . . . . .                                                                | 599 |
| Trinitronaphtol (Naphtopikrinsäure) . . . . .                                                                 | 600 |
| Halogenderivate des Alizarins . . . . .                                                                       | 602 |
| Alizarinblau . . . . .                                                                                        | 605 |
| m-Benzdioxyanthrachinon . . . . .                                                                             | 607 |
| Anthrarufin (drittes Dioxyanthrachinon) . . . . .                                                             | 608 |
| Chrysanin und Anthrarufin . . . . .                                                                           | 609 |
| Anthrarufinderivate . . . . .                                                                                 | 610 |
| Chinizarin; Anthrapurpurin gegen Ammoniak; $\alpha$ -Purpurin; 'Anthraflavon; Purpurin; Oxypurpurin . . . . . | 611 |

## Aldehyde der Fettreihe :

|                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| Methylaldehyd; isomerer Acetaldehyd; Mercaptan aus Aldehyd              | 612 |
| Chloralhydrat gegen Rhodanammonium; Aldehyde gegen Amine und Harnstoffe | 613 |
| Aldehyde gegen Aldehydammoniak                                          | 615 |
| Thialdehyde (Sulfaldehyde)                                              | 616 |
| Bätylchloraldehydanhydrat                                               | 617 |
| Bätylchloraldehydanhydrat und Derivate                                  | 618 |
| Valeraldehyd und Acetylchlorid; Pyrrol und Derivate                     | 620 |
| Furfural                                                                | 621 |

## Aromatische Aldehyde :

|                                                   |     |
|---------------------------------------------------|-----|
| Benzaldehyd gegen Fluorbor                        | 621 |
| Substituirte Benzaldehyde; Vanillin in Siambenzöl | 622 |
| Derivate des p-Homosalicylaldehyds                | 623 |
| Phtalaldehyd; Phtalid                             | 624 |

## Ketone :

|                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Aceton gegen Blausäure und Thiocyanssäure; Aceton gegen Chlorjod                 | 625 |
| Diodiaceton; Krystallform des Pentabromacetons                                   | 626 |
| Reduction von Allylacetone; Dibrenzweinsäureketone; Acetophenonderivate          | 627 |
| Benzophenon                                                                      | 628 |
| Homologe Dioxydiphenylketonäther; Nitrirung des Benzophenons und Diphenylmethane | 629 |
| Benzophenonderivate; Dioxybenzophenon                                            | 630 |
| Diphenylketon                                                                    | 631 |
| Xylylketon; Benzoresorcin                                                        | 632 |
| Nitrodesoxybenzoline                                                             | 633 |
| $\beta$ -Benzpinakolin                                                           | 634 |
| $\alpha$ -Benzpinakolin                                                          | 635 |
| Acetophenonpinakolin                                                             | 636 |
| Phenanthrenchinon und Diphenylketon                                              | 637 |

## Campher und Verwandtes :

|                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------|-----|
| Camphen und Homologe                                              | 637 |
| Terpin, Terpinol                                                  | 638 |
| Campher, Constitution                                             | 639 |
| Isomerer Campher; Campher gegen Fluorbor; Oxydation des Camphers  | 640 |
| Jodcampher                                                        | 643 |
| Cyancampher und Derivate                                          | 644 |
| Campherchloralhydrat und -alkoholat; Campherdichlorid und Camphen | 645 |
| Borneol und Derivate                                              | 646 |
| Camphinsäure und Derivate                                         | 647 |

|                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------|-----|
| Phoronsäure; Camphoronsäure; Camphersäureanhydrid . . . . . | 648 |
| Campherderivate . . . . .                                   | 649 |
| Borneole und Campher; Idrialin und Derivate . . . . .       | 650 |

## Chinone :

|                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------|-----|
| Darstellung von Chinon; Dioxychinon . . . . .                    | 651 |
| Trioxychinon; Diphenyltetraabromchinon (Bromroschinon) . . . . . | 652 |
| $\beta$ -Naphtochinon und Derivate . . . . .                     | 653 |
| Dibromnaphtochinon und Derivate . . . . .                        | 654 |
| Halogenderivate des Anthrachinons . . . . .                      | 655 |
| Anthrachinonderivate (Krappfarbstoffe) . . . . .                 | 657 |
| Oxyanthrachinone . . . . .                                       | 664 |
| Dioxyanthrachinone und Derivate . . . . .                        | 665 |
| Alizarin gegen Nitrosulfonsäure; Amidoalizarin . . . . .         | 667 |
| Chrysophansäure; Chrysarubin . . . . .                           | 668 |
| Anthrapurpuramid . . . . .                                       | 669 |
| Oxydation von Phenanthrenchinon . . . . .                        | 670 |

## Säuren der Fettsäure :

|                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Synthese von Fettsäuren . . . . .                                                                                   | 671 |
| Organische Säuren gegen $P_2S_5$ ; Darstellung von Thiamiden . . . . .                                              | 672 |
| Thioformanilid; Orthothioameisensäurebenzyläther . . . . .                                                          | 673 |
| Chlorkohlensäureäther gegen Kaliumcyanat; Säuren des Holzessigs . . . . .                                           | 674 |
| Essigsäuredibromid . . . . .                                                                                        | 675 |
| Gebromte Essigäther . . . . .                                                                                       | 676 |
| Gebromte Essigäther gegen Ammoniak; Bromacetyl bromid gegen Zink-<br>äthyl und -methyl; Dichloressigsäure . . . . . | 677 |
| Dichloressigsäure gegen Cyankallium; Trichloressigsäureanhydrid . . . . .                                           | 678 |
| p-Acettoluid, Dimorphismus; Reduction nitrirter Toluide . . . . .                                                   | 679 |
| Dimethylthetin und Derivate . . . . .                                                                               | 681 |
| Homologe des Dimethylthetins . . . . .                                                                              | 683 |
| Dimethylthetin gegen Oxydationsmittel . . . . .                                                                     | 684 |
| Halogenisirte Essigsäureäthyläther gegen Methylsulfid . . . . .                                                     | 685 |
| Glycolid und Derivate . . . . .                                                                                     | 686 |
| Aethoxacetsäureäther gegen Natrium . . . . .                                                                        | 687 |
| Chloralide verschiedener Säuren . . . . .                                                                           | 688 |
| Glyoxylsäure gegen Anilin; Diäthylglyoxylsäure; propylalpetrige<br>Säure . . . . .                                  | 691 |
| Propions. Baryum und Kupfer . . . . .                                                                               | 692 |
| Dichlorpropionsäure; $\beta$ -Dibrompropionsäure . . . . .                                                          | 693 |
| Sulfopropionsäure . . . . .                                                                                         | 694 |
| Acrylsäure : Bildung, Verhalten gegen KOH; Aethylenmilchsäure . . . . .                                             | 695 |
| Thiomilchsäure; Milchsäuretrichloräthylidenäther; Pyrotraubensäure . . . . .                                        | 697 |
| Pyrotraubensäure mit Sulfiten . . . . .                                                                             | 698 |

|                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Brenntraubensäure gegen Phosphorchlorür . . . . .                                     | 700 |
| Glycerinsäureanhydrid; Dioxymalonsäure = Mesoxalsäure . . . . .                       | 701 |
| Darstellung der Buttersäure; $\beta$ -Monochlorbuttersäure . . . . .                  | 703 |
| Monochlorisobuttersäureäther . . . . .                                                | 704 |
| Aethyloxybuttersäure, Methyloxybuttersäure; Aethyloxyvaleriansäure . . . . .          | 705 |
| Darstellung substituierter Acetessigäther; Acetessigäther gegen Ammoniak . . . . .    | 706 |
| Derivate des Acetessigäthers; Acetessigäther gegen Sulfurylchlorid . . . . .          | 707 |
| Dichlorbernsteinsäureäther gegen Cyankalium; Aepfelsäure . . . . .                    | 708 |
| Mucobromsäure und Derivate . . . . .                                                  | 709 |
| Dibromacrylsäure; Brompropionalsäure . . . . .                                        | 711 |
| Dihydrodedsäure . . . . .                                                             | 712 |
| Maleinsäureäther = Fumarsäureäther; Traubensäure; Isobutylmaleinsäure . . . . .       | 713 |
| Isobutylmaleinsäurederivate . . . . .                                                 | 714 |
| Isomere Angelicasäure: . . . . .                                                      | 717 |
| $\beta$ -Acetopropionsäure = Levulinsäure; Pyroschleimsäureäther gegen Brom . . . . . | 718 |
| Synthese der Glutarsäure (normalen Pyroweinsäure) . . . . .                           | 720 |
| $\alpha$ -Methylsuccinsäureäther; Citramalsäure . . . . .                             | 721 |
| Citramalsäure-Salze . . . . .                                                         | 722 |
| Capronsäuren . . . . .                                                                | 723 |
| $\alpha$ -Aethylacetsuccinsäureäther . . . . .                                        | 725 |
| Dimethylacetsuccinsäureäther; Dimethylsuccinsäure . . . . .                           | 726 |
| Ammoniakalische Citrate; schleims. Natrium . . . . .                                  | 726 |
| Dehydroschleimsäure; Isoheptylsäure; Isobutylacetessigäther . . . . .                 | 728 |
| Isobutylacetessigäther, Derivate . . . . .                                            | 729 |
| Pyrotritorsäure und Carbopyrotritorsäure . . . . .                                    | 731 |
| Pimelinsäure . . . . .                                                                | 733 |
| Carbokomensäureäther; Sebanilid und Sebanilsäure; Undecylensäure . . . . .            | 735 |
| Undecolsäure . . . . .                                                                | 736 |
| Undecylsäure; Säure des Eläococcalis . . . . .                                        | 737 |
| Derivate der Arachinsäure . . . . .                                                   | 738 |
| Säuren aus Cacao butter . . . . .                                                     | 739 |
| Aromatische Säuren:                                                                   |     |
| Synthese von Benzoesäure und Homologen . . . . .                                      | 739 |
| Benzoylchlorid gegen Leucin; Synthese phenylirter Fettsäuren . . . . .                | 740 |
| Phenylirte Fettsäuren . . . . .                                                       | 743 |
| Amidine und Thiamide einbasischer Säuren . . . . .                                    | 744 |
| Aromatische Amidine und Thiamide . . . . .                                            | 749 |
| Isidchloride gegen Amine; Nitrobenzoesäuren . . . . .                                 | 752 |
| m-Jodnitrobenzoesäuren . . . . .                                                      | 753 |
| m-Jodamidobenzoesäuren; Dinitro-p-amidobenzoesäure . . . . .                          | 755 |
| m- und o-Amidobenzoesäure gegen Cyan . . . . .                                        | 756 |



|                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Neue Nitro- und Oxybenzoesäure . . . . .                                                            | 757 |
| Löslichkeit der Oxybenzoesäuren; Salicylsäure, Krystallform, Lösungen,<br>Verunreinigung . . . . .  | 758 |
| Wirkung der Salicylsäure; salicyls. Salze . . . . .                                                 | 759 |
| Saure Salicylate; Borsalicylate . . . . .                                                           | 760 |
| Dichlor- und Monochlorsalicylsäure . . . . .                                                        | 762 |
| Dioxybenzoesäure, Constitution . . . . .                                                            | 763 |
| Säuren der Protocatechurereihe, Untersuchung . . . . .                                              | 764 |
| Eugenol; Zimmtalkohol; Homobrenskatechin . . . . .                                                  | 767 |
| Abkömmlinge der methylierten Protocatechusäuren . . . . .                                           | 768 |
| Oxydationsproducte der Protocatechusäure . . . . .                                                  | 771 |
| Uramidobenzoesäure und Derivate . . . . .                                                           | 772 |
| Urethanbenzoesäure und Derivate . . . . .                                                           | 773 |
| Chinasäure; Hippursäureamyläther; Hipparaffin . . . . .                                             | 775 |
| Phenylglyccollderivate; Piperonylsäure und Derivate . . . . .                                       | 776 |
| Phenylamidoessigsäure und Derivate . . . . .                                                        | 778 |
| Anhydrobenzamidotoluylsäure und Derivate . . . . .                                                  | 781 |
| Phenylglyoxylsäure; isomere Oxytoluylsäuren . . . . .                                               | 782 |
| Oxy-p-toluylsäure und Derivate . . . . .                                                            | 785 |
| Aromatische Alkoholsäuren . . . . .                                                                 | 786 |
| Meconinsäure; Diacetalphahomoprotocatechusäure . . . . .                                            | 787 |
| Veratroylcarbonsäure; Synthese der Phtalsäure . . . . .                                             | 788 |
| Substituirte Phtalanile . . . . .                                                                   | 789 |
| Isonitrophthalsäure und Derivate . . . . .                                                          | 790 |
| $\alpha$ -Oxyisophthalsäure( $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure); substituirte Mesitylensäuren . . . . . | 792 |
| Melilotol . . . . .                                                                                 | 797 |
| Substituirte Zimmtsäureäther; m-Nitrosimmtsäure . . . . .                                           | 798 |
| Ferulasäure und Kaffeesäure, Derivate . . . . .                                                     | 799 |
| Isomere Aldehydoxyisophthalsäuren . . . . .                                                         | 802 |
| Oxytrimesinsäure; p-Propylbenzoesäure, Oxypropylbenzoesäure . . . . .                               | 804 |
| Cumophenolcarbonsäure . . . . .                                                                     | 806 |
| Thymol gegen Kali (Thymoocyuminsäure) . . . . .                                                     | 807 |
| Isooxycuminsäure und Derivate . . . . .                                                             | 809 |
| Azobenzolacetessigsäure und Derivate . . . . .                                                      | 811 |
| Isobuttersäurebenzyläther gegen Natrium . . . . .                                                   | 812 |
| Carbogallussäureäther; Diphenylsäurederivate . . . . .                                              | 813 |
| Phenylbenzoesäure und Derivate . . . . .                                                            | 814 |
| Anthrachinoncarbonsäure . . . . .                                                                   | 815 |
| Anthrachinoncarbonsäurederivate . . . . .                                                           | 816 |
| Gerbsäure . . . . .                                                                                 | 817 |
| Digallussäure . . . . .                                                                             | 818 |
| Galluss. und gerbs. Eisen; Ellagsäure gegen Zinkstaub . . . . .                                     | 819 |
| Diphenylmethylessigsäure; Phenylzimmtsäure und Derivate . . . . .                                   | 820 |
| Derivate des Santonins . . . . .                                                                    | 821 |
| Isomere des Santonins (Metasantonin) . . . . .                                                      | 828 |

|                                                  |     |
|--------------------------------------------------|-----|
| Bentoninderivate . . . . .                       | 829 |
| Umsäure verschiedener Quellen . . . . .          | 830 |
| Ornithursäure . . . . .                          | 831 |
| Anilbrenstraubensäure . . . . .                  | 832 |
| Anilvitoninsäure . . . . .                       | 833 |
| Picrinsäure; Cantharsäure und Derivate . . . . . | 834 |
| Fluoresceincarbonsäure und Derivate . . . . .    | 835 |

## Sulfosäuren der Fettreihe :

|                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Schwellige Säure gegen Aethylalkohol; Jodäthyl gegen Silbersalze;<br>Aethylsulfate; Aethyldisulfoxyd gegen Kali . . . . . | 837 |
| Disulfosäure aus Thialdin; Methyltaurin . . . . .                                                                         | 838 |
| Methyltaurocyamin; Taurocyamin . . . . .                                                                                  | 839 |

## Aromatische Sulfosäuren :

|                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Benzolsulfosäure gegen Alkalien . . . . .                                                                | 839 |
| Benzolsulfosäure gegen Salpetersäure . . . . .                                                           | 840 |
| Substituirte Sulfobenzolsäuren (Benzolsulfosäuren) . . . . .                                             | 841 |
| Benzolsulfinsäure gegen salpetrige Säure . . . . .                                                       | 846 |
| Dibromphenolsulfosäure . . . . .                                                                         | 847 |
| Derivate der Sulfo-p-brombenzoesäure . . . . .                                                           | 848 |
| Tri- und Disulfooxybenzoesäure; isomere Xylolsulfosäuren . . . . .                                       | 849 |
| Oxydation der Xylolsulfamide . . . . .                                                                   | 851 |
| Monobrom- $\alpha$ -m-xylolsulfosäure; Dibrom-m-xylolsulfosäure und Derivate . . . . .                   | 854 |
| Pseudocumenolsulfosäure und Derivate . . . . .                                                           | 855 |
| Cymolsulfos. Natrium; Benzophenondisulfosäure; $\delta$ -Nitronaphtalinsulfosäure und Derivate . . . . . | 856 |
| Anthracendisulfosäure und Derivate . . . . .                                                             | 857 |
| Synthese aromatischer Sulfone; Phenyltolylsulfon . . . . .                                               | 859 |
| Sulfotoluid, Oxydation; aromatische Disulfoxyde . . . . .                                                | 860 |
| Sulfobenzidsulfonsäure; Tetranitrooxysulfobenzid . . . . .                                               | 861 |

## Organometallverbindungen :

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| Organische Borverbindungen . . . . . | 862 |
| Zinnphenylverbindungen . . . . .     | 863 |

## Organische Phosphor- und Arsenverbindungen :

|                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------|-----|
| Phosphenylchlorid gegen Wasser; Diphenylphosphinsäure . . . . . | 865 |
| Naphtylphosphinverbindungen . . . . .                           | 866 |
| Naphtylarsinsäure; Phenylarsine . . . . .                       | 867 |
| Triphenylarsin . . . . .                                        | 869 |
| Tolylarsenverbindungen . . . . .                                | 870 |

## Alkaloide :

|                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Alkaloide gegen Schwefelsäure und Eisenchlorid; Absorptionsspectren<br>der Alkaloide; Muscarin; Caffein in der Guarana . . . . . | 871 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Theobromin: aus Cacao, Nachweis; Opium . . . . .                                                        | 872 |
| Gnoscopin; Opiumbasen; Chinabasen; Verbreitung und Cultur der Chinapflanzen . . . . .                   | 873 |
| Chinidin; Alkaloidgehalt der Chinarinden; Chinaalkaloide gegen Chamaeleon; Cinchona pubescens . . . . . | 874 |
| Chininprobe; Chinaalkaloide gegen Rhodankalium; Cinchonidin . . . . .                                   | 875 |
| Chinaalkaloide gegen Alkalien; Chinolin; Chinintannate . . . . .                                        | 876 |
| Oxydation von Chinin . . . . .                                                                          | 877 |
| Homocinchonidin und Derivate . . . . .                                                                  | 878 |
| Chinidinsulfat; Conchininsulfat . . . . .                                                               | 880 |
| Verhalten des Chinins im Harn; Chininbestimmung . . . . .                                               | 881 |
| Chinaalkaloide gegen Harnstoff; Cinchonin . . . . .                                                     | 882 |
| Hydrocinchonin; Cinchotin; Cinchoticin . . . . .                                                        | 883 |
| Oxydation von Cinchonin . . . . .                                                                       | 884 |
| Cinchotenin; Cinchotenicin . . . . .                                                                    | 885 |
| Cinchoteningoldchlorid; Hydrocinchonin . . . . .                                                        | 886 |
| Dihydrocinchonin; Cinchonidin . . . . .                                                                 | 887 |
| Cinchotenidin . . . . .                                                                                 | 888 |
| Cinchonin . . . . .                                                                                     | 889 |
| Quiniretin . . . . .                                                                                    | 890 |
| Chinolin und Lepidin gegen Natrium; Ditamin; Crossopterin . . . . .                                     | 891 |
| Alstonamin (Alstonin); Ditaïn (Ditamin) . . . . .                                                       | 892 |
| Chlorogenin; Porphyrin; Alstonin . . . . .                                                              | 893 |
| Duboïsin . . . . .                                                                                      | 894 |
| Berberin; Berberonsäure . . . . .                                                                       | 895 |
| Eserin; Calabarin; Coniin . . . . .                                                                     | 897 |
| Pelletierin . . . . .                                                                                   | 898 |
| Pseudaconitin; Apopseudaconitin . . . . .                                                               | 899 |
| Aconitin; Pseudaconin . . . . .                                                                         | 902 |
| Apoaconitin und Derivate . . . . .                                                                      | 903 |
| Picraconin; Base aus Aconitum . . . . .                                                                 | 904 |
| Alkaloide aus Veratrum Sabadilla . . . . .                                                              | 905 |
| Alkaloide aus Veratrum album und Lobelianum . . . . .                                                   | 908 |
| Formeln der Veratrumalkaloide . . . . .                                                                 | 909 |
| Strychnin gegen Salpetersäure; Di- und Trihydrostrychnin . . . . .                                      | 910 |
| Brucin gegen Salpetersäure . . . . .                                                                    | 911 |
| Hyoscyamin; Colchicin; Saphorin . . . . .                                                               | 913 |
| Ergotinin . . . . .                                                                                     | 914 |
| Ecbolin; Ergotin; Pikrosclerotin; Piturin; Curarin . . . . .                                            | 915 |
| Aspidospermin . . . . .                                                                                 | 916 |
| Leichenalkaloide (Ptomaine) . . . . .                                                                   | 917 |

#### Kohlenhydrate; Glycoside:

|                                                       |     |
|-------------------------------------------------------|-----|
| Honigzucker; Glucose verschiedener Herkunft . . . . . | 917 |
| Phlorose; Saccharose . . . . .                        | 918 |

|                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| Dextrose; Umwandlung der Saccharose in Invertzucker . . . . .           | 919 |
| Umwandlung der Saccharose in Glucose; inactiver Zucker . . . . .        | 920 |
| Zuckerarten aus Milchsucker (Lactoglucose; Galactose) . . . . .         | 921 |
| Isosit; Quercit; Nitroverbindungen der Cellulose . . . . .              | 923 |
| Stärke gegen Diastase und verdünnte Schwefelsäure . . . . .             | 924 |
| Inulin verschiedener Quellen . . . . .                                  | 925 |
| Xanthorhammin . . . . .                                                 | 926 |
| Rhamnetin und Derivate . . . . .                                        | 927 |
| Rhamnodulcit . . . . .                                                  | 928 |
| Isidin und Amygdalin gegen Elektrizität; Chitin in Glycosamin . . . . . | 929 |
| Glycyrrhizin . . . . .                                                  | 980 |
| Lupinin; Lupigenin . . . . .                                            | 981 |

### Eiweißkörper :

|                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Eiweißkörper der Kürbissamen, in <i>Lupinus varius</i> ; Hühnereiweiß und<br>Serumeiweiß . . . . .               | 982 |
| Protalbin; Fibrinbildung; Abscheidung von Eiweiß . . . . .                                                       | 983 |
| Eiweißersetzung durch schmelzendes Kali; Bluteiweiß, Casein, Harn<br>Eiweißbildung aus Pepton; Peptone . . . . . | 984 |
| Leim . . . . .                                                                                                   | 986 |
| Collagen . . . . .                                                                                               | 987 |
| Schafwolle, Ziegenhaare; Menschenhaare . . . . .                                                                 | 988 |
| Pepsinglycerin . . . . .                                                                                         | 989 |

### Pflanzenchemie :

|                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Chemie und Pflanzenphysiologie; Thier- und Pflanzenleben; physika-<br>lische Functionen der Blätter; Wirkung der Lichtstrahlen . . . . . | 989 |
| Wasserverdunstung und Assimilation; Wasserabsorption; Wirkung der<br>Elektrizität; Wärmediffusion; Ernährung der Pflanzen . . . . .      | 940 |
| Chemische Constitution und pflanzenphysiologische Bedeutung; Sauer-<br>stoffabscheidung verschiedener Pflanzen . . . . .                 | 941 |
| Luft in Zellen und Gefäßen des Holzes . . . . .                                                                                          | 942 |
| Gasaustausch zwischen Luft und Pflanzen; Sauerstoffaufnahme durch<br>Blätter . . . . .                                                   | 944 |
| Stärkebildung; Chlorophyllbildung; Ätherische Oele in der Vegetation;<br>Keimung . . . . .                                               | 945 |
| Bildung der Schwefelsäure beim Keimen; Kürbiskeimlinge; Reifen<br>des Roggens . . . . .                                                  | 946 |
| Reifen und Nachreifen der Trauben . . . . .                                                                                              | 947 |
| Reifen der Oliven; Wasserstoffsuperoxyd in Pflanzensäften; Ozon in<br>Pflanzengeweben . . . . .                                          | 948 |
| Siliciumverbindungen in Pflanzen; Natrongehalt der Pflanzen . . . . .                                                                    | 949 |
| Physiologische Function des Rubidiums . . . . .                                                                                          | 950 |
| Albismus; wirksame Bestandtheile officineller Pflanzen . . . . .                                                                         | 951 |
| Borax als Reagens; Zuckergehalt des Nectars . . . . .                                                                                    | 952 |

|                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| Chlorophyll; Brenzcatechin der Pflanzen; Catechin . . . . .               | 953 |
| Catechine verschiedener Herkunft . . . . .                                | 954 |
| Betulin . . . . .                                                         | 955 |
| Olivil; Cynanchol; Euphorbon . . . . .                                    | 956 |
| Phytosterin; Cholesterin; Meconosin; Lobelin . . . . .                    | 957 |
| Capsaicin; Elaterin . . . . .                                             | 958 |
| Bixin . . . . .                                                           | 959 |
| Spergulin; Hederasäure; Kartoffeln . . . . .                              | 960 |
| Hirse; Stickstoff und Phosphorsäure im russischen Weizen und Roggen       | 961 |
| Stearinsäure im Roggensamen; Fettgehalt des Klebers; Tricarballyl-        |     |
| säure im Rübensaft . . . . .                                              | 962 |
| Blätter, Nitrate der Rüben; süße Mandeln; Milch des Kuhbaumes;            |     |
| Maulbeeren; Ilex paraguayensis . . . . .                                  | 963 |
| Paraguay-Thee; Tabak; Hopfengerbsäure; Meerrettigwurzel . . . . .         | 964 |
| Wachholderbeeren; Rhabarber . . . . .                                     | 965 |
| Sonnenblätter; Rhamnus frangula . . . . .                                 | 966 |
| Süßholzwurzel; Safran (Glycyrrhin Croci); Zittwersamen . . . . .          | 967 |
| Opium; Curare; Alkaloide aus Loturrinde . . . . .                         | 968 |
| Cotorinde; Alstoniarinde; Galläpfeltinctur; Weidenrinde; Weiden . . . . . | 969 |
| Rosa gallica; Gartennelke; Gartenrose . . . . .                           | 970 |
| Fragaria vesca; Baumwollstrauch; Epilobium angustifolium . . . . .        | 971 |
| Celastrus obscurus; Ubyaea Schimperi . . . . .                            | 972 |
| Kossala; Euphorbia Latyris . . . . .                                      | 973 |
| Potalia amara; Urechitis suberecta . . . . .                              | 974 |
| Joyote (Thevitia yccali); Erythronium dens canis; Timbo (Paullinia        |     |
| pinnata) . . . . .                                                        | 975 |
| Thapsia Garganica; Thapsia Silphium; Podophyllum peltatum; Ligu-          |     |
| strum Ibotu; Paeonia Montan . . . . .                                     | 976 |
| Lithospermum Erythrorhizon; Cimicifuga racemosa; Teucrium fruti-          |     |
| cans; Camellia japonica . . . . .                                         | 977 |
| Eibenbaumblätter; Bienenwachs; Pfiansentalg der Vateria indica;           |     |
| Wachs von Ficus gummiiflua . . . . .                                      | 978 |
| Crotonöl; Studien über ätherische Oele . . . . .                          | 979 |
| Reinfarn- und Baldrianöl; Oel von Salvia officinalis . . . . .            | 980 |
| Zimmtblätteröl; Oel von Thymus Serpyllum . . . . .                        | 981 |
| Zimmtöl; Bittermandelöl; Kirschchlorbeeröl . . . . .                      | 982 |
| Oel von Mircia acris; Harze, Gummiharze, Balsame; Coniferenharze;         |     |
| Ammoniakgummi; Elemisäure . . . . .                                       | 983 |
| Elemihars; Kinogummi; Harz von Quebracho colorado . . . . .               | 984 |

# Thierchemie :

|                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------|-----|
| Respiration; Veränderung im Hühnerel; Oxydation im Organismus . . . . . | 985 |
| Verbrennungswärme der Nahrungsmittel; Pferdefütterungsversuche;         |     |
| Verdauung des Schafes . . . . .                                         | 986 |
| Luzerne; Rohfaser für Gänse; Knochenbildung; Wirkung des Borax          | 987 |

|                                                                                                                       |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Conserviren thierischer Substanzen; synthetische Vorgänge im Thierkörper . . . . .                                    | 988  |
| Verhalten von Phenol, Indol und Benzol im Thierkörper . . . . .                                                       | 989  |
| Bildung der Phenolschwefelsäure im Thierkörper; Verhalten des Phenols im Organismus . . . . .                         | 990  |
| Phenolausscheidung; Entstehung von Brenzcatechin . . . . .                                                            | 991  |
| Oxydation des Acetophenons; Verhalten des Salmiaks im Organismus . . . . .                                            | 992  |
| Umwandlung des Ammoniaks in Harnsäure; Hypoxanthin und Milchsäure im thierischen Organismus . . . . .                 | 998  |
| Pankreasfäulniß; Umwandlung von Stärke und Glycogen durch Fermente; Harnstoff der Organe . . . . .                    | 994  |
| Vorkommen von Harnstoff; Globuline in der Milch; Magensaftsäure; Kohlensäure des Bluts . . . . .                      | 995  |
| Kohlensäureabsorption im Blutserum . . . . .                                                                          | 996  |
| Blutserum der Grasfresser; Oxy- und Methämoglobin . . . . .                                                           | 998  |
| Kohlenoxydhämoglobin in Sauerstoffhämoglobin . . . . .                                                                | 999  |
| Fibrinbildung im Blute; Hämocyanin . . . . .                                                                          | 1000 |
| Allantoïn, Oxalate, Indican und Sulfocyanäsure im Harn; Kresol aus Pferdeharn . . . . .                               | 1001 |
| Lactosurie; Urobilin . . . . .                                                                                        | 1002 |
| Flüchtige Bestandtheile der menschlichen Excremente; Darmsteine . . . . .                                             | 1008 |
| Neue Base im thierischen Organismus; neue Cholsäure aus Galle; Cholsäure gegen Schwefelsäure und Chromsäure . . . . . | 1004 |
| Cholesterinsäure und Abkömmlinge . . . . .                                                                            | 1005 |
| Cholsäure gegen Zinkstaub; Cholesterinsäure; Oxydationsproducte des Cholesterins . . . . .                            | 1006 |
| Cholesterin gegen Anilin; Wirkung des Stickoxyduls, des Kohlenoxyds, der Kohlensäure . . . . .                        | 1007 |
| Wirkung des Schwefelkohlenstoffs; Nichtgiftigkeit der Oxalsäure; Hypophosphite im Organismus . . . . .                | 1009 |
| Wirkung von Natriumsulfantimoniat, von Salicylsäure; Aufnahme und Abscheidung des Eisens . . . . .                    | 1010 |
| Verbreitung, Wirkung und Ausscheidung der Salicylsäure; Wirkung der Eiweißkörper . . . . .                            | 1011 |
| Magnesia als Gegengift des Arsens; Retinapigment; Plattwürmer . . . . .                                               | 1012 |
| Amerikanische Canthariden; Talgdrüsensecret der Vögel; Farbstoffe der Vogeleierschalen . . . . .                      | 1018 |
| Gegenmittel gegen Schlangengift . . . . .                                                                             | 1014 |

#### Gährung und Fermente :

|                                                                   |      |
|-------------------------------------------------------------------|------|
| Theorie der Gährung . . . . .                                     | 1014 |
| Fermentwirkungen; Inversion und Gährung des Rohrzuckers . . . . . | 1016 |
| Alkoholbildung in Pflanzentheilen; Schizomycetengährung . . . . . | 1017 |
| Anästrobiose . . . . .                                            | 1021 |

|                                                                                                        |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Nitrifizierung durch Fermente; Fäulnisfähigkeit gekochter Flüssigkeiten . . . . .                      | 1022 |
| Fäulnisprocesses . . . . .                                                                             | 1023 |
| Fäulnisorganismen; ultramikroskopische Gährungsorganismen; Luftorganismen . . . . .                    | 1026 |
| Gährung von Weinmost; Zusammensetzung der Hefe . . . . .                                               | 1027 |
| Lecitin und Nuclein in der Hefe; Phenol- und Indolbildung bei der Fäulnis . . . . .                    | 1030 |
| Milchsäureferment . . . . .                                                                            | 1031 |
| Invertin . . . . .                                                                                     | 1032 |
| Diasase; ungeformtes Ferment aus Rübensaft . . . . .                                                   | 1034 |
| Harn- und Bierferment; ungeformte Fermente . . . . .                                                   | 1035 |
| Organisiertes Schlangengift; pepsinähnliches Ferment; Ferment der fleischfressenden Pflanzen . . . . . | 1037 |

## Analytische Chemie.

### Allgemeines :

|                                                                                                            |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Absoluter Siedepunkt; Lothröbrochemie . . . . .                                                            | 1038 |
| Wägung im Vacuum; Berechnung und Trocknen von Niederschlägen . . . . .                                     | 1039 |
| Nachweis freier Mineralsäuren; Löthrohranalyse; Mineralanalyse; Kupferspiralen gegen Wasserstoff . . . . . | 1040 |

### Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen :

|                                                                                                                           |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Bestimmung von Wasserstoff; Wasseranalysen; Ammoniak im Wasser . . . . .                                                  | 1041 |
| Organische Substanzen, Salpetersäure im Trinkwasser; Wasser des Pasaicflusses . . . . .                                   | 1042 |
| Jod im Meerwasser; Mineralwasseranalysen . . . . .                                                                        | 1043 |
| Kohlensäure und Schwefelwasserstoff im Mineralwasser; Schwefel in Kiesen und Abbränden, quantitative Bestimmung . . . . . | 1044 |
| Schwefel in Coaks, im Schwefelkohlenstoff; unterschweflige und schweflige Säure . . . . .                                 | 1045 |
| Stickstoffverbindungen in der Schwefelsäure; volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure; Ammoniak . . . . .               | 1046 |
| Quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure . . . . .                                                                   | 1047 |
| Salpeter- und salpetrige Säure; Phosphorsäure . . . . .                                                                   | 1048 |
| Phosphor im Eisen und Stahl; Arsenbestimmung . . . . .                                                                    | 1049 |
| Arsensäure; Arsen und Antimon, Trennung und Bestimmung . . . . .                                                          | 1050 |
| Arsen von Antimon; Arsen von den Metallen . . . . .                                                                       | 1051 |
| Antimon aus Erzen; Borsäure; Borsäure gegen Mannit . . . . .                                                              | 1052 |
| Kohlenoxyd; Kohlensäure, freie und gebundene der Mineralwässer . . . . .                                                  | 1053 |
| Kieselsäure; Aufschliessung von Silicaten; Eisenoxydul in Silicaten; Filtrirpapier gegen Metallsalzlösungen . . . . .     | 1054 |

|                                                                                                                 |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>Metallgehalt von Erzen; Indicatoren für die Alkalimetrie; Tropholine in der Alkalimetrie</b>                 | 1065 |
| <b>Volumetrische Bestimmung von Kali; Gehalt des Salpeters an Natrium</b>                                       | 1066 |
| <b>Kali und Phosphorsäure in Handelsproducten; Lithium; Cäsium von Rubidium und Kalium</b>                      | 1067 |
| <b>Alkalien in Pflanzenaschen; Magnesium</b>                                                                    | 1068 |
| <b>Beryllium; Cer von Lanthan und Didym</b>                                                                     | 1069 |
| <b>Eisen; Aufschliessung von Eisenerzen; Eisen von Uran</b>                                                     | 1060 |
| <b>Eisen von Mangan; volumetrische Bestimmung des Mangans; Mangan im Spiegeleisen; Mangansuperoxydhydrat</b>    | 1061 |
| <b>Mangan in Eisensorten; Braunstein; Mangan, Zink, Nickel, elektrolytische Bestimmung</b>                      | 1062 |
| <b>Volumetrische Zinkbestimmung</b>                                                                             | 1063 |
| <b>Werthgehalt des Zinkstaubs; Zink von Kupfer und Nickel</b>                                                   | 1064 |
| <b>Kohlenstoff des Nickels; Kobalt; Kupferoxydul; Kupfer</b>                                                    | 1065 |
| <b>Bronzemünzen; Kupfer, Zink und Nickel in Legirungen; Cadmium, elektrolytische Bestimmung</b>                 | 1066 |
| <b>Blei als Jodat und Oxalat; elektrolytische Bestimmung von Blei, Eisen und Antimon; Blei im Wismuthnitrat</b> | 1067 |
| <b>Wismuth, volumetrische und Quecksilber, elektrolytische Bestimmung; Chlor- und Bromsilber gegen Licht</b>    | 1068 |
| <b>Molybdänsäurelösung gegen Phenol und Alkaloide; arsenigs. Silber; Goldprobe</b>                              | 1069 |
| <b>Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen:</b>                                                         |      |
| <b>Elementaranalyse</b>                                                                                         | 1069 |
| <b>Elementaranalyse auf nassem Wege, im Sauerstoffstrom</b>                                                     | 1070 |
| <b>Reduction organischer Verbindungen; Cyan; Cyanide; Blausäure</b>                                             | 1071 |
| <b>Titration der Blausäure; Leuchtgas im Brunnenwasser</b>                                                      | 1072 |
| <b>Fluoren; NO<sub>2</sub> in Nitroderivaten; Stickstoff der organischen Amidverbindungen</b>                   | 1073 |
| <b>Farbstoff (Indigotin) des Indigo; Alkohol; Wasser im Alkohol; Glycerin mittelst Borsäure</b>                 | 1074 |
| <b>Traubenzucker und Milchsucker gegen Fehling'sche Lösung</b>                                                  | 1075 |
| <b>Glucose gegen Brucin; Glucose neben Rohrzucker</b>                                                           | 1076 |
| <b>Glucose mittelst Quecksilberoxyd; Zucker gegen Permanganat; Dextrose, Invertzucker; Zucker der Milch</b>     | 1077 |
| <b>Phenol, Nachweis und Titrirung; Kreosot</b>                                                                  | 1078 |
| <b>Carbolsäure, Salicylsäure gegen Eisenchlorid; Kresylsäure; Kreosot; Anthrachinon; Harnstoff</b>              | 1079 |
| <b>Oxalsäure gegen Sonnenlicht; Weinsäure im Weinstein; Citronensäure; Gerbsäure</b>                            | 1080 |
| <b>Oelsäure von Stearinsäure; Reactionen der Alkaloide</b>                                                      | 1081 |
| <b>Alkaloidbestimmung; Cinchonin im künstlichen Chinin; Opiumalkaloide</b>                                      | 1082 |
| <b>Morphin in Leichenbestandtheilen</b>                                                                         | 1084 |



|                                                                                                                           |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Codein; Strychnin; Elaterin; Emetin; Theobromin . . . . .                                                                 | 1085 |
| Catechu; Mimosenrinde; Phloroglucin gegen Holzstoff und Cellulose;<br>Säuren in Oelen; Oele gegen Reagentien . . . . .    | 1086 |
| Copaivabalsam; Harz im Bienenwachs; Hippursäure und Benzoesäure<br>aus Geweben; Absorptionsfähigkeit des Bodens . . . . . | 1087 |
| Mehl, Prüfung, Veraschung; Gerbsäure des Weins . . . . .                                                                  | 1088 |
| Weine: Alkohol-, Extractgehalt, Farbstoffe, Verfälschungen . . . . .                                                      | 1089 |
| Fuchsin und Glycerin im Wein; Mostwage; Quecksilber in thierischen<br>Substanzen . . . . .                                | 1090 |
| Phosphor in Leichentheilen; Rhodan im Speichel . . . . .                                                                  | 1091 |
| Fette: Schmelzpunkt, Extraction; Stickstoff der Eiweißkörper; Fett<br>und Casein der Milch . . . . .                      | 1092 |
| Blutflecke; Zucker im Blut; Harn; Prüfung auf Carbonsäure und<br>Chloroform . . . . .                                     | 1093 |
| Indican, Kreatinin, Albumin und Gallenfarbstoffe im Harn . . . . .                                                        | 1094 |
| Apparate . . . . .                                                                                                        | 1095 |

## Technische Chemie.

### Allgemeines; Metalle, Legirungen:

|                                                                                                                 |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Ausstellung in Philadelphia und Paris; Hüttenprocesse; Roheisen; Ei-<br>sen aus Erzen . . . . .                 | 1098 |
| Eisenschwamm; Eisenerze, Reduction, kieselhaltige; mikroskopische<br>Prüfung von Eisen; Hamoirprocess . . . . . | 1099 |
| Bessemerprocess . . . . .                                                                                       | 1100 |
| Silicium im Bessemerstahl . . . . .                                                                             | 1101 |
| Sauerstoff im Bessemermetall; Phosphor aus Eisen . . . . .                                                      | 1102 |
| Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff und Silicium aus Eisen . . . . .                                                | 1103 |
| Manganeisen; Stahl; Chromstahl . . . . .                                                                        | 1104 |
| Hartguß; Eisenblech; Schlackenwolle; Eisenlegirungen; Nickelge-<br>winnung . . . . .                            | 1105 |
| Nickel aus Erzen; Gußnickel; Vernickeln; Kohlenstoff-Nickel; Alu-<br>minium . . . . .                           | 1106 |
| Gallium mit Aluminium; Zink, Gewinnung und Bestimmung in Erzen . . . . .                                        | 1107 |
| Zink gegen Wasser und Salzlösungen; Kupfer aus Kiesen . . . . .                                                 | 1108 |
| Kupfer aus Lösungen; Kupferguß; Kupfergewinnung . . . . .                                                       | 1109 |
| Kupfer mit Eisenüberzug; Phosphorkupfer, Eisen- und Kupferüberzug;<br>Kupferlegirungen . . . . .                | 1110 |
| Zinn, Gewinnung, aus Weißblechabfällen; Entzinnung des Werkbleis . . . . .                                      | 1111 |
| Kupfer und Silber aus Erzen . . . . .                                                                           | 1112 |
| Silber von Blei; Wolfram und Wolframsäure; Quecksilber . . . . .                                                | 1113 |
| Gold; Platindraht; galvanische Metallüberzüge . . . . .                                                         | 1114 |

**Metalleide; Säuren; Oxyde; Salze :**

|                                                                                                                                         |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Sauerstoff der Verbrennungsluft; Eismaschine; Salicylsäure gegen Brunnenwasser; Wasserströmungen in Dampfkesseln . . . . .              | 1115 |
| Corrosionen an Dampfkesseln; Verhütung von Kesselsteinbildungen; künstliche Abfuhrwässer . . . . .                                      | 1116 |
| Schlammmesser (Pelometer); künstliche Knochenkohle; Luftheizung; Phosphor; Schwefel, Abscheidung, Reimigung . . . . .                   | 1117 |
| Schwefel und Schwefelkohlenstoff, Gewinnung; schwefelhaltige Pyrite, Verarbeitung; Chlor; Chlorwasserstoff . . . . .                    | 1118 |
| Chlorprocalls; Brom . . . . .                                                                                                           | 1119 |
| Emulsuren des Handels; schweflige Säure aus Zinksulfat und -blende; Gehalt der Schwefelsäure an Monohydrat . . . . .                    | 1120 |
| Schwefelsäurefabrikation : Bleikammerprocess . . . . .                                                                                  | 1121 |
| Zusammensetzung der Nitrosedämpfe; Schwefelsäure aus Natriumsulfat; Arsen in der Schwefelsäure; Chromoxyd in Chromsäure . . . . .       | 1122 |
| Cyanhydraz; Rösten von Kiesen; Cyan aus Gaskalk; Rhodan- und Ferrocyanverbindungen . . . . .                                            | 1123 |
| Rhodan in Ferrocyan; basische in saure Phosphate; Alkalien; Alkalicarbonate, Chlor . . . . .                                            | 1124 |
| Alkaliindustrie : Sodaschmelzprocess . . . . .                                                                                          | 1125 |
| Schwefelsäure Ammon aus dem Stickstoff der Moore; Kaliumsulfat aus Kieserit und Chlorkalium . . . . .                                   | 1126 |
| Kaliumsulfat aus Kainit; Aetzalkalien aus Thonerdepräparaten; Kalium- und Natriumchromat . . . . .                                      | 1127 |
| Aetzatronen aus Soda und Kochsals; Sodaindustrie; Natriumcarbonat aus Chlornatrium; blaue Färbung der Rohsoda . . . . .                 | 1128 |
| Cyanverbindungen der Sodaschmelze; Schwefel aus Sodarückständen . . . . .                                                               | 1129 |
| Umwandlung der Schwefelalkalien in Soda und Potasche . . . . .                                                                          | 1131 |
| Schwefelnatrium; Entwässerung von Natriumsulfat; Kohle gegen Glaubersalz . . . . .                                                      | 1132 |
| Wasserglas; Strontiumcarbonat; Aluminiumsulfat . . . . .                                                                                | 1133 |
| Zinnkalk; chroms. Blei aus Chromalaun; Bromäthyl; Oxydation von Kohlenwasserstoffen; Alkohole; organische Säuren; Chlormethyl . . . . . | 1134 |
| Perfrol im Eisessig . . . . .                                                                                                           | 1135 |
| Milchsäure, Buttersäure; Buttersäureäther; Weinsäure; Benzoesäure aus Benzothars . . . . .                                              | 1136 |
| Benzoin . . . . .                                                                                                                       | 1137 |

**Explosive Körper; Zündmassen :**

|                                                                                                   |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Stamm aus Nitroglycerinrückständen; Dynamit; Schießbaumwolle; comprimirtes Schießpulver . . . . . | 1138 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------|

**Thonwaren, Glas :**

|                                                                         |      |
|-------------------------------------------------------------------------|------|
| Stamm von Porcellanerde; „Plastilina“; Bauxit; Schlackenwolle . . . . . | 1139 |
|-------------------------------------------------------------------------|------|

**Agriculturchemie; Dünger; Desinfection :**

|                                                                                                                                                                                        |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Absorptionskraft des Bodens . . . . .                                                                                                                                                  | 1140 |
| Zunahme der Phosphorsäure mit der Fruchtbarkeit; Einfluß von Gyps, Muschelkalk und Silicaten auf den Ackerboden; Phosphorsäure gegen Calciumcarbonat; Kohlensäure des Bodens . . . . . | 1142 |
| Stickstoff der Gerste; Salze des Bodens . . . . .                                                                                                                                      | 1143 |
| Fabrikation von Kustdünger, Potasche und Salpeter . . . . .                                                                                                                            | 1144 |

**Animalische Nahrungsmittel und Abfälle :**

|                                                                                                                                          |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Conservirung von Nahrungsmitteln . . . . .                                                                                               | 1144 |
| Kuhmilch; gekochte Milch; Umwandlung der Albuminkörper in Fette; Werthbestimmung der Milch; Butterprüfungen; künstliche Butter . . . . . | 1145 |
| Salicylsäure als Conservierungsmittel . . . . .                                                                                          | 1146 |

**Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle :**

|                                                                                                              |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Dextringehalt des Rohsuckers . . . . .                                                                       | 1146 |
| Zucker gegen Reagentien und Hitze; Umwandlung von Rohrsucker in Invertsucker . . . . .                       | 1147 |
| Glucose aus Reis; Verwerthung von Zuckerkalk; Stärke in Zucker; Arsen im Stärkesucker; Stärkesyrup . . . . . | 1148 |
| Zuckerraffination . . . . .                                                                                  | 1149 |
| Reinigung und Aschengehalt der Rübensäfte . . . . .                                                          | 1150 |
| Scheidung des Rübensafts; Zucker der Melasse . . . . .                                                       | 1151 |
| Glucose aus Melasse; Eigenschaften der Melasse; Werthbestimmung der Knochenkohle . . . . .                   | 1152 |
| Calciumphosphat in der Knochenkohle; Stärkefabrikation . . . . .                                             | 1153 |
| Aufschließung von Stärke; Presshefe; Stärke gegen Kohlensäure; Kleber von Stärke . . . . .                   | 1154 |
| Mais gegen Stärke; Rübensgummi; Mehlpräparate; Mehlanalyse . . . . .                                         | 1155 |
| Verfälschungen von Mehl; Alkohol; Säurebildung in der Kornschlempe; Schlempehefe; Methbrauerei . . . . .     | 1156 |
| Bierbrauerei : Technisches und Analytisches; Gährung der Bierwürze . . . . .                                 | 1157 |
| Bier : Gährungszeit, Brauerei, Säuregehalt; Conservirung mit Salicylsäure, Würze, Hefe, Maischen . . . . .   | 1158 |
| Bier : Analyse, Phosphorsäure-, Calciumsulfat-, Glycerinbestimmung . . . . .                                 | 1159 |
| Englische Biere; Reisbier; Hopfenbestandtheile; wilder Hopfen . . . . .                                      | 1160 |
| Nahrungsmittel; Wein : Säuregehalt, Conservirung durch Salicylsäure, Weinsteingehalt . . . . .               | 1161 |
| Wein : Extractgehalt, Roth- und Weißwein, Färbstoffe, Oenolin, Mostgährung, Lüften . . . . .                 | 1162 |
| Präparirung der Weinfässer; Kaffeesurrogate; Gerbstoff des Thees; Analyse von Früchten . . . . .             | 1163 |

**Heizung und Beleuchtung :**

|                                            |      |
|--------------------------------------------|------|
| Werthbestimmung von Brennstoffen . . . . . | 1163 |
|--------------------------------------------|------|

|                                                                                                                                               |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Verkrümmungsprocesse; leuchtende Flammen; Leuchtgas, Fabrikation und Reinigung . . . . .                                                      | 1164 |
| Leuchtgas : Reinigung durch Eisenoxyd, durch Ammoniak; von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff . . . . .                              | 1165 |
| Petroleum gegen Aluminiumchlorid; Petroleumbenzine; Kerosin; Paraffin . . . . .                                                               | 1166 |
| Leuchtkraft des Benzols; Verbrennungsproducte eines Schweißofens; Wasserdampf gegen Holzkohlen; Selbstentzündung der Steinkohle               | 1167 |
| Explosion in Steinkohlengruben; Verdampfung von Kohlen; Schlitz-generator . . . . .                                                           | 1168 |
| <b>Fette; Harze; Theerproducte :</b>                                                                                                          |      |
| Prüfung von Fetten und mineralischen Oelen, auf Säure in Oelen; fette Oele gegen Blei . . . . .                                               | 1168 |
| Sheabutter; Verseifung der Fette; Petroleumseife; Färbung von Gummiwaaren . . . . .                                                           | 1169 |
| Bernstein, Unterscheidung von Copal; Copalfirnis; Rohbrenz; Benzol aus Holztheer; Phenol; Anilinfabrikation . . . . .                         | 1170 |
| Anthracen; Theerdestillation; Steinkohlentheerproducte; Kohlenwasserstoffe aus Braunkohlentheer . . . . .                                     | 1171 |
| Zersetzung von Braunkohlentheer, Petroleum, Fichtenholztheer . . . . .                                                                        | 1172 |
| <b>Pflanzen- und Thierfaser; Färberei :</b>                                                                                                   |      |
| Reichung vegetabilischer Faser; Präparirung von Pflanzenfaser; Carbonisirung . . . . .                                                        | 1178 |
| Conservirung von Holz; Papierfabrikation : Anwendung von Wasserglas, Stärke, Mineralsubstanzen-Bestimmung, Leimen . . . . .                   | 1174 |
| Celluloid; Bleistiftfixirpapier; Bleichen von Thierfaser; animalische von vegetabilischer Faser; Wolle : Constitution, Carbonisiren . . . . . | 1175 |
| Bleichen von Federn; Gerberei; Gerbsäurebestimmung . . . . .                                                                                  | 1176 |
| Neues Gerbverfahren; Silberultramarin . . . . .                                                                                               | 1177 |
| Ultramarin : Untersuchung, Fabrikation, Tellur- und Selen-Ultramarine . . . . .                                                               | 1178 |
| Cyanpurpur; Farbstoffe aus Dimethylanilin . . . . .                                                                                           | 1179 |
| Sulfocyanen des Rosanilins; Methylviolette . . . . .                                                                                          | 1180 |
| Anilinviolett; Methylaniligrün . . . . .                                                                                                      | 1181 |
| Fuchsin; Magentaroth; Asoxybensid gegen Monamine; Diazophenole gegen $\beta$ -Naphtol . . . . .                                               | 1182 |
| Diazoverbindungen gegen Phenole . . . . .                                                                                                     | 1183 |
| Resorcin; Eosin . . . . .                                                                                                                     | 1184 |
| Eosin gelb; Eosin blau; Safranin . . . . .                                                                                                    | 1185 |
| Methylfluorescein; Gallein; Coerulein . . . . .                                                                                               | 1186 |
| Trimetronaphtol; anthrachinonsulfos. Natrium, Anthracen- und Alizarinfabrikation . . . . .                                                    | 1187 |

|                                                                                                      |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Nitroalizarin . . . . .                                                                              | 1190 |
| Unterscheidung des künstlichen vom natürlichen Alizarin . . . . .                                    | 1191 |
| Alizarinblau; Alizarinlacke; Pseudopurpurin . . . . .                                                | 1192 |
| Türkischrothmordant; Indigo aus <i>Polygonum tinctorium</i> . . . . .                                | 1193 |
| Morin; Cotinin; Chlorophyll; „Ponceaion“ . . . . .                                                   | 1194 |
| Farbstoff aus Kohl (Caulin); Farben aus Eisenabfällen; Thallium-<br>farben; schwarze Farbe . . . . . | 1195 |
| Anstrich für Wände . . . . .                                                                         | 1196 |

### Photographie:

|                                               |      |
|-----------------------------------------------|------|
| Entwicklung photographischer Bilder . . . . . | 1196 |
|-----------------------------------------------|------|

## Mineralogie.

### Allgemeines; Krystallographie; Reactionen; Struktur- formeln:

|                                                              |      |
|--------------------------------------------------------------|------|
| Krystallformen; Mineralien gegen organische Säuren . . . . . | 1197 |
| Quelle der Baryum- und Strontiumverbindungen . . . . .       | 1199 |

### Elemente:

|                                   |      |
|-----------------------------------|------|
| Hemiedrie des Diamanten . . . . . | 1199 |
| Tellur (Lionit) . . . . .         | 1200 |
| Kupfer; Silber; Gold . . . . .    | 1201 |

### Selenide; Telluride; Arsenide; Arseno-Sulfuride; Sulfo- salze:

|                                                                                                                                 |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Guanajuatit (Silaonit) . . . . .                                                                                                | 1201 |
| Tellurerze (Calaverit, Coloradoit, Hessit, Sylvanit, Krennerit, Nagya-<br>git, Tellursilberglanz, Tellursilberblende) . . . . . | 1202 |
| Arsenargentit; Speiskobalt; Arsenkies . . . . .                                                                                 | 1204 |
| Arsenkies; Markasit, Eisenkies . . . . .                                                                                        | 1205 |
| Zinnober; Zinkblende; Plumbomanganit, Youngit . . . . .                                                                         | 1206 |
| Magnetkies; Frieselit . . . . .                                                                                                 | 1207 |
| Silberkies; Rothgültigers, Feuerblende . . . . .                                                                                | 1208 |
| Miargyrit; Freieslebenit, Diaphorit . . . . .                                                                                   | 1209 |
| Zunderers; Dufrenoyait; Jordanit; Fahlers . . . . .                                                                             | 1210 |

### Oxyde; Hydroxyde; Oxydhydrate:

|                                                  |      |
|--------------------------------------------------|------|
| Manganosit . . . . .                             | 1210 |
| Korund; Eisenglanz, Titaneisen; Opal . . . . .   | 1211 |
| Tridymit, Asmanit, Quarz . . . . .               | 1212 |
| Zirkon; Rutil; Brookit (Pseudobrookit) . . . . . | 1214 |

|                                                                                                                    |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Tellurocker; Spinell . . . . .                                                                                     | 1215 |
| Jacobsit; Cleveit (Ytrogummit) . . . . .                                                                           | 1216 |
| Betaurit; Borsäure; Diaspor; Bauxit . . . . .                                                                      | 1217 |
| Manganit, Hydrohämatit; Lithiophorit (Kakochlor) . . . . .                                                         | 1218 |
| Haloidsalze :                                                                                                      |      |
| Fluöspat; Steinsalz . . . . .                                                                                      | 1218 |
| Jodobromit; Atacamit . . . . .                                                                                     | 1219 |
| Borate; Carbonate; Carbonate mit Haloiden und Sulfaten :                                                           |      |
| Borate : Boracit, Turmalin . . . . .                                                                               | 1219 |
| Pandermit; Kalkspat . . . . .                                                                                      | 1220 |
| Pelagoit; Erbsenstein; Dolomit . . . . .                                                                           | 1221 |
| Weißbleierz; Hydrocerussit; natürliche Soda . . . . .                                                              | 1222 |
| Bleihorners; Leadhillit (Susannit) . . . . .                                                                       | 1223 |
| Sulfate; Tellurate; Chromate :                                                                                     |      |
| Bleivitriol . . . . .                                                                                              | 1223 |
| Glaubersalz; Bittersalz; Pisanit; Brochantit; Aluminit . . . . .                                                   | 1224 |
| Alaun . . . . .                                                                                                    | 1225 |
| Dietrichit; Lettsomit; Magnolit, Ferrotellurit . . . . .                                                           | 1226 |
| Melanochoelit . . . . .                                                                                            | 1227 |
| Vanadinate; Phosphate; Arseniate :                                                                                 |      |
| Volborthit; Pyrophosphorit . . . . .                                                                               | 1227 |
| Rhabdophan; Phosphorite . . . . .                                                                                  | 1228 |
| Lasulith; Türkise . . . . .                                                                                        | 1229 |
| Variscit; Evansit; Manganphosphate . . . . .                                                                       | 1230 |
| Eosphorit, Triploïdit . . . . .                                                                                    | 1231 |
| Dickinsonit, Lithiophililit, Beddingit, Fairfieldit . . . . .                                                      | 1232 |
| Fairfieldit . . . . .                                                                                              | 1233 |
| Strengit; Arseniate : Adamin . . . . .                                                                             | 1234 |
| Lavendulan; Ekdemit . . . . .                                                                                      | 1235 |
| Silicate :                                                                                                         |      |
| Andalusitgruppe : Cyanit, Fibrolith . . . . .                                                                      | 1236 |
| Topas; Turmalingruppe : Turmalin, Datolith; Epidotgruppe : Zoisit . . . . .                                        | 1237 |
| Epidot, Allanit, Orthit, Vesuvian . . . . .                                                                        | 1238 |
| Olivingruppe : Olivin, Tephroit; Willemitgruppe : Dioptas; Granatgruppe : Granat, Grossular, Chromgranat . . . . . | 1239 |
| Mejonitgruppe : Skapolith; Nephelingruppe : Leucit, Nephelin . . . . .                                             | 1240 |
| Cancrinit . . . . .                                                                                                | 1241 |
| Mikrosomit, Davyn . . . . .                                                                                        | 1242 |
| Glimmergruppe : Lithiumglimmer . . . . .                                                                           | 1245 |

|                                                                                      |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Sericit, Phlogopit . . . . .                                                         | 1246 |
| Astrophyllit, Walsbyit; Chloritgruppe : Chlorit, Protevermiculit, Jafersit . . . . . | 1247 |
| Euralith; Talkgruppe : Serpentin; Augit und Hornblendegruppe : Enstatit . . . . .    | 1248 |
| Diallag, Hypersthen, Augit, Hornblende . . . . .                                     | 1249 |
| Diopside . . . . .                                                                   | 1250 |
| Aegirin, Akmit . . . . .                                                             | 1251 |
| Spodumen . . . . .                                                                   | 1252 |
| Petalit . . . . .                                                                    | 1253 |
| Rhodonit; Cordieritgruppe : Leukophan . . . . .                                      | 1254 |
| Zeolithgruppe : Pollux (Pollucit) . . . . .                                          | 1255 |
| Phakolith, Faujasit; Heulandit; Phillipsit, Desmin, Harmotom . . . . .               | 1256 |
| Feldspathgruppe : Oligoklas, Labrador, Albit . . . . .                               | 1260 |
| Orthoklas, Andesin, Anorthit . . . . .                                               | 1261 |
| Orthoklas, Albit, Oligoklas, Andesin, Labrador, Anorthit . . . . .                   | 1262 |
| Saccharit; Saussurit . . . . .                                                       | 1267 |
| Thongruppe : Kaolinit, Pholerit, Nakrit, Hygrophilith . . . . .                      | 1268 |
| Halloysit; Silicate unbestimmter Stellung : Aglaith . . . . .                        | 1269 |
| Garnierit; Bowlingit . . . . .                                                       | 1270 |
| Ganomolith; Saabóit; Duporthit . . . . .                                             | 1271 |
| Eukrasit; Hyalothekit . . . . .                                                      | 1272 |

#### Silicate mit Titanaten und Vanadinen :

|                                 |      |
|---------------------------------|------|
| Titanit (Greenovit) . . . . .   | 1272 |
| Mosandrit; Roscoelith . . . . . | 1273 |

#### Titanate, Tantalate, Antimoniate :

|                    |      |
|--------------------|------|
| Tantalit . . . . . | 1274 |
| Atopit . . . . .   | 1275 |

#### Organoide :

|                                        |      |
|----------------------------------------|------|
| Bernstein . . . . .                    | 1276 |
| Posepnyit; Muckit, Neudorfit . . . . . | 1276 |
| Hatchettin . . . . .                   | 1277 |

#### Mangelhaft bekannte Mineralien :

|                                               |      |
|-----------------------------------------------|------|
| Cyano-Nitride of Titanium; Thaumast . . . . . | 1277 |
|-----------------------------------------------|------|

#### Pseudomorphosen :

|                                                      |      |
|------------------------------------------------------|------|
| Speiskobalt; Dechenit; Braumelsen . . . . .          | 1277 |
| Lithiophorit; Speckstein; Quarz; Feldspath . . . . . | 1278 |

## Chemische Geologie.

Allgemeines : Theorien; Gangbildung; Metamorphismus;  
Gesteinsanalyse :

|                                                                               |      |
|-------------------------------------------------------------------------------|------|
| Verhältniß der Atmosphäre zu den geologischen Vorgängen . . . . .             | 1280 |
| Geologische Erscheinungen; Spalten- und Gangbildung; Metamorphismus . . . . . | 1281 |
| Gesteinsanalyse . . . . .                                                     | 1282 |

## Untersuchung einzelner Gesteine :

|                                                      |      |
|------------------------------------------------------|------|
| Gneiß . . . . .                                      | 1282 |
| Diabas-Diorit; Gabbro; Variolite; Eklogit . . . . .  | 1284 |
| Amphibolit, Quarzporphyr, Glimmerpikrophyr . . . . . | 1285 |
| Trachyt, Perlit, Bimsstein . . . . .                 | 1286 |
| Andesit, Phonolith . . . . .                         | 1287 |
| Basalt, Dolerit . . . . .                            | 1288 |
| Kalkstein, Dolomite . . . . .                        | 1289 |
| Mergel, Sandstein . . . . .                          | 1290 |

## Emanationen :

|                                 |      |
|---------------------------------|------|
| Gas der Insel Vulcano . . . . . | 1292 |
|---------------------------------|------|

## Wasseruntersuchungen :

|                                                        |      |
|--------------------------------------------------------|------|
| Organische Substanzen in Wässern; Meerwasser . . . . . | 1292 |
| Flußwasser . . . . .                                   | 1293 |
| Quellwasser : Deutsche . . . . .                       | 1296 |
| Oesterreichisch-Ungarische . . . . .                   | 1301 |
| Schweizer . . . . .                                    | 1306 |
| Französische . . . . .                                 | 1309 |
| Italienische . . . . .                                 | 1311 |
| Griechische; Englische . . . . .                       | 1313 |
| Russische; Afrikanische . . . . .                      | 1314 |

## Meteoriten :

|                                                            |      |
|------------------------------------------------------------|------|
| Kosmischer Staub . . . . .                                 | 1314 |
| Künstliche Meteoriten; Daubréolith . . . . .               | 1315 |
| Einzelne Meteoriten : Oesterreichisch-Ungarische . . . . . | 1316 |
| Serbische . . . . .                                        | 1318 |
| Russische . . . . .                                        | 1319 |
| Nordamerikanische . . . . .                                | 1321 |



## Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, daß die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . Reihe (Folge, série, series) ist.

- Am. Acad. Proc. bedeutet : Proceedings of the American Academie of arts and sciences.
- Am. Chemist " : The American Chemist, edited by Chas. F. Chandler und W. H. Chandler. — New-York.
- Anal. bedeutet : The Analyst, including the proceedings of the „society of public analysts“. — London.
- Ann. Chem. Pharm. " Liebig's Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.
- Ann. Chem. " Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.
- Ann. chim. phys. " Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.
- Ann. min. " Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
- Ann. Phys. " Annalen der Physik und Chemie; neue Folge; unter Mitwirkung der physikalischen Gesellschaft in Berlin und insbesondere des Herrn H. Helmholtz herausgegeben von G. Wiedemann. — Leipzig.
- Arch. néerland. " Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumbauer. — La Haye.
- Arch. Pharm. " Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Reichardt. — Halle a. S.
- Ber. bedeutet : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.
- Berg. Hütt. Ztg. " Berg- und Hüttenmännische Zeitung, red. von Br. Kerl und Fr. Wimmer. — Leipzig.
- Berl. Acad. Ber. " Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
- Bull. soc. chim. " Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procès-verbal des séances, les mémoires présentés à la société et l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée; par MM. J. Bouis, P. T. Clève, G. Daremberg, Ph. de Clermont, P. P. Dehérain, Ch. Friedel, Ch. Girard, A. Henninger, F. de Lalande, F. Le Blanc, A. Riche, G. Salet, P. Schützenberger, G. Vogt, E. Willm, A. Wurtz.
- Chem. Centr. " Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.

- Chem. Ind.** bedeutet : Die chemische Industrie. Monatschrift, herausgegeben vom „Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands“; redigirt von Dr. Emil Jacobsen. — Berlin.
- Chem. News** „ Chemical News, edited by W. Crookes. — London.
- Chem. Soc. J.** „ The Journal of the Chemical Society of London. — London.
- Compt. rend.** „ Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
- Dingl. pol. J.** „ Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman u. F. Fischer. — Augsburg.
- Gazz. chim. ital.** „ Gazzetta chimica italiana. — Palermo.
- Jahrb. geol. Reichsanst.** bedeutet : Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.
- Jahrb. Min.** bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.
- J.B. f.** bedeutet : Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Unter Mitwirkung von C. Hell, H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies, H. Salkowski, G. Schulz, Zd. H. Skraup, W. Weyl, K. Zöppritsch, herausgegeben von F. Fittica. — Gießen.
- Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw.** bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.
- J. pr. Chem.** bedeutet : Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig.
- Landw. Vers. Stat.** bedeutet : Die landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirthschaft. Unter Mitwirkung sämtlicher deutschen Versuchs-Stationen herausgegeben von Friedrich Nobbe. — Berlin.
- Leips. naturf. Ges. Ber.** bedeutet : Sitzungsberichte der naturforschenden Gesellschaft zu Leipzig.
- Lond. geol. soc. Q. J.** bedeutet : The Quarterly Journal of the Geological Society. — London.
- Lond. R. Soc. Proc.** bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.
- Min. Mitth.** bedeutet : Mineralogische Mittheilungen von G. Tschermak. — Wien.
- Monit. scientif.** bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.
- N. Arch. ph. nat.** „ Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période. — Genève.
- N. Petersb. Acad. Bull.** „ Bulletin de l'académie des sciences de St-Petersbourg.

|                          |            |                                                                                                                                                          |
|--------------------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pharm. J. Trans.         | bedeutet : | Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.                                                                                                       |
| Phil. Mag.               | "          | The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, W. Thomson and W. Francis. — London.               |
| Rep. Br. Assoc.          | "          | Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.                                                           |
| Russ. Zeitschr. Pharm.   | "          | Pharmaceutische Zeitschrift für Rußland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Pelts.                        |
| Sill. Am. J.             | "          | The American Journal of Science and Arts; J. D. Dana and B. Silliman. — New-haven.                                                                       |
| Verh. geol. Reichsanst.  | bedeutet : | Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.                                                                                              |
| Wien. Acad. Ber.         | bedeutet : | Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.                                                |
| Württemb. Jahresh.       | "          | Württembergische naturwissenschaftliche Jahreshefte. Herausgegeben von H. v. Fehling, O. Fraas, F. v. Kraufs, P. v. Zeeh. — Stuttgart.                   |
| Zeitschr. anal. Chem.    | bedeutet : | Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.                                                                         |
| Zeitschr. geol. Ges.     | "          | Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. — Berlin.                                                                                           |
| Zeitschr. Kryst.         | "          | Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen des In- und Auslandes herausgegeben von P. Groth. — Leipzig. |
| Zeitschr. physiol. Chem. | "          | Zeitschrift für physiologische Chemie, herausgegeben von F. Hoppe-Seyler. — Straßburg.                                                                   |

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, daß. von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

|          |          |               |
|----------|----------|---------------|
| Corresp. | bedeutet | Correspondenz |
| corr.    | "        | corrigirt     |
| red.     | "        | reducirt      |
| Gew.     | "        | Gewicht       |
| resp.    | "        | respective    |
| Thl.     | "        | Theil         |
| spec.    | "        | specifisch.   |

In diesem Jahresbericht bedeuten die Symbole der Elemente die nach-  
verzeichneten *Atomgewichte* :

|           |                        |             |                      |             |                    |
|-----------|------------------------|-------------|----------------------|-------------|--------------------|
| Aluminium | Al=27,4                | Jod         | J=127                | Sauerstoff  | O=16               |
| Antimon   | Sb=122 <sup>*)</sup>   | Kalium      | K=39                 | Schwefel    | S=32               |
| Arsen     | As=75                  | Kobalt      | Co=59                | Selen       | Se=79,4            |
| Baryum    | Ba=137,1               | Kohlenstoff | C=12                 | Silber      | Ag=108             |
| Beryllium | Be=13,8 <sup>*)</sup>  | Kupfer      | Cu=63,5              | Silicium    | Si=28              |
| Blei      | Pb=207                 | Lanthan     | La=139 <sup>*)</sup> | Stickstoff  | N=14               |
| Bor       | Bo=11                  | Lithium     | Li=7                 | Strontium   | Sr=87,6            |
| Brom      | Br=80                  | Magnesium   | Mg=24                | Tantal      | Ta=182             |
| Cadmium   | Cd=112                 | Mangan      | Mn=55                | Tellur      | Te=128             |
| Cäsium    | Cs=133                 | Molybdän    | Mo=96                | Thallium    | Tl=204             |
| Calcium   | Ca=40                  | Natrium     | Na=23                | Thorium     | Th=231             |
| Cer       | Ce=138 <sup>*)</sup>   | Nickel      | Ni=59                | Titan       | Ti=50              |
| Chlor     | Cl=35,5                | Niob        | Nb=94                | Uran        | Ur=180             |
| Chrom     | Cr=52                  | Osmium      | Os=199               | Vanadium    | V=51,3             |
| Didym     | Di=145 <sup>*)</sup>   | Palladium   | Pd=106               | Wasserstoff | H=1                |
| Eisen     | Fe=56                  | Phosphor    | P=31                 | Wismuth     | Bi=210             |
| Erbium    | Er=170 <sup>*)</sup>   | Platin      | Pt=197               | Wolfram     | Wo=184             |
| Fluor     | Fl=19                  | Quecksilber | Hg=200               | Yttrium     | Y=91 <sup>*)</sup> |
| Gallium   | Ga=70                  | Rhodium     | Rh=104               | Zink        | Zn=65              |
| Gold      | Au=197                 | Rubidium    | Rb=85,4              | Zinn        | Sn=118             |
| Indium    | In=113,4 <sup>*)</sup> | Ruthenium   | Ru=104               | Zirkonium   | Zr=90              |
| Iridium   | Ir=193                 |             |                      |             |                    |

<sup>\*)</sup> Wahrscheinlich; nach neueren Untersuchungen von F. Kessler.

<sup>\*)</sup> Beryllerde =  $\text{Be}_2\text{O}_3$ . — <sup>\*)</sup> Ceriumoxyde =  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und  $\text{CeO}_2$ . — <sup>\*)</sup> Didymoxyd =  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . — <sup>\*)</sup> Erbiumoxyd =  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . — <sup>\*)</sup> Indiumoxyd =  $\text{In}_2\text{O}_3$ . — <sup>\*)</sup> Lanthanoxyd =  $\text{La}_2\text{O}_3$ . — <sup>\*)</sup> Yttererde =  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das  
Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Für die Bezeichnung der **Maasse** und **Gewichte** sind diejenigen Abkürzungen gebraucht, welche nach Beschluß des Bundesraths durch Bekanntmachung im Reichsanzeiger vom 18. December 1877 zur Einführung für den amtlichen Verkehr, sowie den Unterricht in den öffentlichen Lehranstalten den Bundesregierungen unterbreitet sind. Dieselben unterscheiden sich von den bisher im Jahresbericht üblichen nur wenig; es sind die folgenden :

**A. Längenmaasse :**

|              |   |   |   |   |   |   |     |
|--------------|---|---|---|---|---|---|-----|
| Kilometer    | . | . | . | . | . | . | km  |
| <i>Meter</i> | . | . | . | . | . | . | m   |
| Centimeter   | . | . | . | . | . | . | cm  |
| Millimeter   | . | . | . | . | . | . | mm. |

**B. Flächenmaasse :**

|                   |   |   |   |   |   |   |      |
|-------------------|---|---|---|---|---|---|------|
| Quadratkilometer  | . | . | . | . | . | . | qkm  |
| Hectar            | . | . | . | . | . | . | ha   |
| Aar               | . | . | . | . | . | . | a    |
| Quadratmeter      | . | . | . | . | . | . | qm   |
| Quadratcentimeter | . | . | . | . | . | . | qcm  |
| Quadratmillimeter | . | . | . | . | . | . | qmm. |

**C. Körpermaasse :**

|                 |   |   |   |   |   |   |      |
|-----------------|---|---|---|---|---|---|------|
| Kubikmeter      | . | . | . | . | . | . | cbm  |
| Hectoliter      | . | . | . | . | . | . | hl   |
| <i>Liter</i>    | . | . | . | . | . | . | l    |
| Kubikcentimeter | . | . | . | . | . | . | ccm  |
| Kubikmillimeter | . | . | . | . | . | . | cmm. |

**D. Gewichte :**

|              |   |   |   |   |   |   |     |
|--------------|---|---|---|---|---|---|-----|
| Tonne        | . | . | . | . | . | . | t   |
| Kilogramm    | . | . | . | . | . | . | kg  |
| <i>Gramm</i> | . | . | . | . | . | . | g   |
| Milligramm   | . | . | . | . | . | . | mg. |

**E. Sonstige Maasseinheiten :**

|                          |   |   |   |   |   |   |       |
|--------------------------|---|---|---|---|---|---|-------|
| Meterkilogramm           | . | . | . | . | . | . | mkg   |
| Atmosphäre               | . | . | . | . | . | . | atm   |
| Calorie oder Wärmeinheit | . | . | . | . | . | . | cal   |
| Procent                  | . | . | . | . | . | . | Proc. |
| Promille                 | . | . | . | . | . | . | Prom. |



## B e r i c h t i g u n g e n .

---

Im JB. f. 1867 :

S. 684 Z. 7 v. u. statt Brummer lies Brunner.

Im JB. f. 1875 :

S. 1157 Z. 8 v. u. statt  $C_{10}H_8$  lies  $C_8H_8$ .

S. 1370 links Z. 8 v. u. statt Diammethyldioxamsäure lies Diammt-hydroxamsäure.

S. 1374 rechts Z. 13 v. u. statt 530 lies 550.

Im JB. f. 1876 :

S. 1038 Z. 11 v. u. statt frenden lies fremden.

Im JB. f. 1877 :

S. 361 Z. 4 v. o. statt Coquillon lies Coquillion.

S. 364 Z. 9 v. u. statt Isopropyläthylen lies Isopropylacetylen.

S. 424 Anm. (3) statt JB. f. 1867 lies JB. f. 1868.

S. 575 Z. 11 v. u. statt Mendelson lies Mendelsohn.

S. 587 Z. 7. v. u. statt Munje- lies Munji-.

S. 909 Z. 4 v. u. statt Alloxantin lies Aloxanthin und Z. 11 v. o. statt Alloxanthin lies Aloxanthin.

S. 1084 Z. 8 v. u. statt P. Römer lies H. Römer.

S. 1108 Z. 7 v. o. statt C. Riley lies E. Riley.

S. 1307 lies 1307 statt 1207.

S. 1317 Marginaltitel und Z. 10 v. o. statt Wilnewit lies Walnewit.

S. 1409 rechts schalte ein : D'Arsonval siehe Arsonval d' und D'Almeida siehe Almeida d'.

S. 1412 links schalte ein : Fautrat (L.), Feuchtigkeit der Luft 1108.

S. 1422 links Z. 17 v. u. statt Wilnewit lies Walnewit.

S. 1426 rechts Z. 18 v. u. statt Tiberica lies Tiberica.

- S. 1436 rechts Z. 18 v. o. statt 1100 lies 1109.  
 S. 1464 rechts Z. 4 v. o. statt 1051 lies 1056.  
 S. 1508 rechts Z. 16 v. o. statt Wilnewit lies Walnewit.

## Im JB. f. 1878 :

- S. 1 Z. 12 v. u. statt parallele- lies parallel-.  
 S. 26 Z. 8 v. u. statt Drivate lies Derivate.  
 S. 84 Z. 8 v. o. statt Dampfschichte lies Dampfdichte.  
 S. 55 Z. 2 v. u. statt  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  lies  $\text{KMnO}_4$ .  
 S. 99 Z. 22 v. o. ist das Wort die zu streichen.  
 S. 100 Z. 1 v. u. statt  $\text{Ag}_2$  lies  $\text{Ag}_3$ .  
 S. 105 Z. 6 v. u. statt Zink- lies Zinn-.  
 S. 150 Z. 6 v. o. statt  $\text{NO}_4$  lies  $\text{NO}_2$ .  
 S. 165 Z. 18 v. o. statt Einfach- lies Dreifach-.  
 S. 216 Z. 9 v. u. statt als lies dafs.  
 S. 278 Z. 17 v. o. streiche einmal das Wort „durch“.  
 S. 297 Z. 15 v. u. lies Wesentlich statt Wesentlieh.  
 S. 320 Z. 1 und 8 v. o. statt Mayer lies Meyer.  
 S. 321 Z. 13 v. o. statt gefärbt lies gefärbte.  
 S. 389 Z. 13 v. u. statt diäthylglycolsäure lies diäthylglyoxylsäure.  
 S. 361 Z. 4 v. o. statt Mesoxalsäure lies Mesoxalsäure.  
 S. 387 Z. 8 v. u. statt bereit lies bereitet.  
 S. 400 Z. 16 v. u. statt  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}$  lies  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ .  
 S. 402 Z. 3 v. o. statt  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}$  lies  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$  und Z. 12 v. o. statt  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4$  lies  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_2$ .  
 S. 408 Z. 13 v. o. statt dessen lies deren und Z. 2 v. u. statt gewaschen lies gewaschen.  
 S. 408 Z. 10 v. u. statt unterchloriger Säure lies Salzsäure.  
 S. 414 Z. 11 v. o. statt erstarrt in lies erstarrt nicht in.  
 S. 415 ist der Marginaltitel Allylalkoholdibromid zu streichen und Z. 6 v. o. statt  $\text{C}_3\text{Cl}_3$  lies  $\text{C}_2\text{Cl}_2$ .  
 S. 422 Z. 12 v. o. statt Tetrachlor- lies Pentachlor-.  
 S. 452 Z. 5 u. 6 v. o. statt  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2)_2$  lies  $\text{HgCl}_2(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2)_2$ .  
 S. 460 Z. 11 v. o. statt auf lies gegen.  
 S. 464 Z. 1 v. o. statt wird das Chlor durch  $\text{NH}_2$  lies wird das  $\text{NH}_2$  durch Chlor.  
 S. 486 Z. 1 v. o. statt p-Asosulfoxybenzol- lies p-Asosulfoxybenzol- und Z. 22 v. o. statt oxybenzolresorcin lies oxybenzolresorcin und Z. 1 v. u. statt p-Asosulfoxybenzolsalicylsäure lies p-Asosulfoxybenzolsalicylsäure.  
 S. 487 Z. 17 v. o. statt sulfoxybenzol- lies sulfoxybenzol-.  
 S. 500 Z. 2 v. u. statt kystalli- lies krystalli-.  
 S. 502 Z. 8 v. u. statt Paranitrophenol lies Paranitrophenetol.

- S. 510 Z. 6 v. o. statt welches lies welche.  
 S. 518 Z. 10 v. o. statt Alkohol lies Alkohole.  
 S. 521 Z. 15 v. u. statt seinerseits lies ihrerseits.  
 S. 526 Marginaltitel statt Amylgycol lies Amylenglycol.  
 S. 551 Z. 10 v. o. statt erhielt lies erhielten.  
 S. 559 Anm. (1) statt Pentabromorcin lies Pentabromresorcin.  
 S. 596 Z. 11 v. u. statt Fresenius (6) lies Fresenius (4).  
 S. 612 Marginaltitel statt Aethylalkohol lies Acetaldehyd.  
 S. 617 Marginaltitel statt Butylchloralhydrat lies Butylchloraldehydhydrat.  
 S. 637 Anm. (6) statt 654 bis 645.  
 S. 689 Z. 2 v. u. statt Mothode lies Methode.  
 S. 653 Marginaltitel statt Nitrochinon lies Naphtechinon.  
 S. 684 Z. 15 v. u. statt stutirte lies studirte und Z. 2 v. u. statt tritt lies findet.  
 S. 700 Marginaltitel statt  $\text{PCl}_2$  lies  $\text{PCl}_3$ .  
 S. 719 Z. 1 v. o. statt Bothfärbung lies Rothfärbung.  
 S. 724 Z. 1 v. o. statt Diallylcarbinoljodür lies Diäthylcarbinoljodür.  
 S. 738 Z. 8 v. o. statt *Glycooid* lies *Glycerid*.  
 S. 755 Z. 1 v. u. statt Dinitrotroluidin lies Dinitrotoluidin.  
 S. 756 Z. 13 v. o. ist das Wort „bei“ zu streichen.  
 S. 809 Z. 3 u. 4 v. u. statt Schmelzen desselben Salzen lies Schmelzen von Salzen desselben.  
 S. 812 Z. 7 v. o. statt das lies des.  
 S. 828 Z. 15 v. u. statt an lies als.  
 S. 839 Marginaltitel statt Mandelbeeren lies Maulbeeren.  
 S. 840 Marginaltitel statt Mandelbeeren lies Maulbeeren.  
 S. 841 Z. 2 v. u. statt Amidodibromsulfosäure lies Amidodibromsulfobenzolsäure.  
 S. 882 Z. 3 v. u. statt dargestellt lies dargestellt.  
 S. 919 Z. 7 v. u. statt Umwandlung lies Umwandlung.  
 S. 926 Z. 9 v. u. statt dem lies den.  
 S. 933 Marginaltitel statt Mandelbeeren lies Maulbeeren.  
 S. 958 Z. 15 v. o. statt Lobelinsäure lies Lobeliasäure und Z. 4 v. u. statt Capsaicin lies Capsaicin.  
 S. 970 Z. 1 v. o. statt untersuche lies untersuchte.  
 S. 974 Z. 7 v. u. statt selbst lies selbst.  
 S. 1010 Z. 9 v. u. statt erscheint, also lies erscheint als.  
 S. 1028 Z. 14 v. u. statt Glyxol lies Glyoxal.  
 S. 1026 Anm. (1) Z. 2 statt animal lies animaux.  
 S. 1029 Z. 16 v. o. statt camp lies champ.  
 S. 1050 Z. 7 v. u. statt Anwendung lies Anwendung und Z. 6 v. u. statt Uhrgaltes lies Uhrglases.  
 S. 1074 Z. 11 v. u. statt Glyocerin lies Glycerin.  
 S. 1082 Z. 9 v. u. statt Canthardin lies Cantharidin.  
 S. 1116 Z. 10 v. o. statt einlauchende lies eintauchende.



- S. 1118 Z. 1 v. u. statt Hypochloride lies Hypochlorite.  
S. 1124 Marginaltitel statt im lies in.  
S. 1127 Z. 2 v. o. statt Kiserit lies Kieserit.  
S. 1146 Z. 10 v. o. statt euter lies butter ; Z. 1 und 3 v. u. statt Dex-  
tran lies Dextrin.  
S. 1147 Z. 2 v. o. statt Dextran lies Dextrin.  
S. 1158 Z. 17 v. o. statt Zersetzung lies Zusammensetzung.  
S. 1165 Z. 2 v. u. statt Schwefelwasserstoff lies Schwefelkohlenstoff.  
S. 1169 Z. 2 v. o. statt erhalten lies verhalten und Z. 2 v. u. statt isstyl-  
alkohol lies isstylalkohol und statt Emulsionsmittel lies Emul-  
sionsmittel.  
S. 1190 Z. 4 v. u. statt Hopp lies Kopp.
-

# Allgemeine und physikalische Chemie.

---

## Krystallkunde.

Th. Liebisch (1) legt in einer Mittheilung zur *analytisch-geometrischen Behandlung der Krystallographie* die im Nachlaß von C. Fr. Gaußs enthaltenen krystallographischen Sätze dar.

H. J. S. Smith (2) hat die *Eigenschaften eines parallelepipedischen Systems* untersucht. V. v. Lang (3), der Bericht-erstatte, hat nachgewiesen, daß mit Bezug auf die bloße krystallographische Symmetrie, was Smith als Isoschematismus bezeichnet, fünf Fälle zu unterscheiden sind. Die Krystalle können nämlich isoschematisch sein nach 1. gar keiner Fläche (asymmetrisches System), 2. einer einzigen Fläche (monosymmetrisches System), 3. drei zu einander senkrechten Flächen (rhombisches System), 4. allen Flächen einer Zone und der dazu senkrechten Fläche (tetragonales und hexagonales System), 5. jeder Fläche (reguläres System). Zu diesem Ergebniss gelangt man bloß mit Hülfe des Gesetzes von der Rationalität

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 25 bis 41. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 204 aus Proc. of the Cristallol. Soc. Lond. 1877, 40. — (3) Lehrb. der Krystallographie.

der Indices, welches im Einklange ist mit der Anschauung, daß die Krystalle aus parallelepipedisch angeordneten Molekülen bestehen, von denen je drei, die nicht in einer Geraden liegen, eine Krystallfläche bestimmen. Ist daher eine Fläche A mit der Fläche B isoschematisch nach der Fläche  $\Omega$ , so werden beide Flächen durch gewisse Moleküle hindurchgehen. Die zwei Gruppen von Molekülen liegen aber im Allgemeinen nicht symmetrisch gegen  $\Omega$ , sonst hätten ja A und B dieselben physikalischen Eigenschaften, was ja nur in speciellen Fällen stattfindet. Ebenso wird, wenn die Gerade P durch Moleküle hindurchgeht, auch die isoschematische Gerade Q durch Moleküle hindurchgehen, da ja in diesem Falle P als Kante, d. h. als Durchschnittslinie zweier Flächen aufgefaßt werden kann. Auf den Linien P und Q sind jedoch im Allgemeinen die Moleküle verschieden angeordnet, welche Verschiedenheit aber vom Durchschnittspunkte O der beiden Geraden aus nicht wahrzunehmen sein wird. Da nun der ganze Raum um O in solche Linienpaare zerlegt werden kann, so wird von O aus gesehen die Anordnung der Moleküle scheinbar symmetrisch nach  $\Omega$  sein. Smith bezeichnet dies als „symmetry of aspect“ und untersucht mit Hülfe der Invariantentheorie, wie viele Fälle solcher Symmetrien in einem parallelepipedisch angeordneten System von Punkten möglich sind. Derselbe kommt natürlich auch zu den obigen fünf Fällen, für welche die Bedingungsgleichungen im Sinne jener Theorie aufgestellt werden.

A. Kennigott (1) weist auf die Nothwendigkeit hin, bei der Wahl der *Grundgestalten der Krystallspecies* gewisse Grenzen aufzustellen.

Fr. Klocke (2) hat die *Actzfiguren der Alaune* untersucht. Die bisher untersuchten verschiedenen Alaunarten verhielten sich ganz gleich. Es waren: Kali-Thonerde-A., Ammoniak-Thonerde-A., Kali-Chrom-A., Ammoniak-Eisen-A. und Kali-Eisen-A.

(1) Jahrb. Min. 1878, 337 bis 349. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 126 bis 146.

Die Aetzfiguren auf den Oktaëderflächen sind dreiseitige vertiefte Pyramiden. Das Verhältniß der Gröfse der Aetzfiguren zu dem Umfang der Fläche, auf welcher sie entstehen, ist kein bestimmtes. Auch die Abmessungen der gleichzeitig entstandenen Aetzfiguren derselben Fläche weichen oft sehr von einander ab. Die Vertheilung der Figuren über die geätzte Fläche ist eine durchaus regellose. Die Aetzfiguren auf den Hexaëderflächen sind vertiefte vierseitige Pyramiden. An den Dodekaëderflächen entstehen keine deutlichen Aetzfiguren, sondern nur kleine in der Mitte etwas breitere Furchen parallel den angrenzenden Oktaëderkanten. Die verschiedenen Arten der Herstellung der Aetzfiguren laufen alle auf eine stärkere oder schwächere Auflösung des Krystalls hinaus. Die Aetzfiguren am Alaun entstehen durch einen augenblicklichen Bildungsvorgang und sind unveränderlich in ihrer Gröfse vom Augenblick ihres Erscheinens bis zu ihrem Verschwinden, in Lösungen, welche den Krystall stark angreifen. Auch der Grad der Vertiefung ist constant. Auch andauernde mikroskopische Beobachtung der Krystalle zeigte, dafs die im Moment des Einlegens in Wasser entstehenden Aetzfiguren sich nur während einer begrenzten Zeit erhalten und dann verschwinden, ohne dafs dann noch neue gebildet werden bei der übrigen Auflösung des Krystalls. Sonach deutet das Vorhandensein von Aetzfiguren mit Sicherheit auf eine stattgefundene Auflösung, während die Abwesenheit derselben noch kein absoluter Beweis für das Gegentheil ist. Klocke hält es für sehr wahrscheinlich, dafs die Flächen der Aetzfiguren gesetzmäfsige Krystallflächen seien und führt Gründe hierfür auf. Die angestellten Messungen — bei welchen der Combinationswinkel einer Fläche der Aetzfiguren mit der geätzten Krystallfläche durch Einstellung auf den von diesen Flächen reflectirten Lichtschein einer vor dem Goniometer befindlichen Lampe bestimmt wurde — gaben für die verschiedenen untersuchten Alaunarten keine entsprechende Verschiedenheit der Winkel, ebenso zeigte sich kein Einflufs der Art der Herstellung der Aetzfiguren auf die Gröfse der gemessenen Combinationskanten. Dagegen ergaben sich für

jeden untersuchten Krystall andere Winkel. Die Flächen der Aetzfiguren auf den Oktaëderflächen fallen in die Zonen der Oktaëderkanten und gehören nach den Messungen Triakisoktaëdern an. Die Flächen der Aetzfiguren auf den Hexaëderflächen fallen gleichfalls in die Zonen der Oktaëderkanten und gehören nach den Messungen Ikositetraëdern an. — Durch Säuren werden auf den Oktaëderflächen der Alaune andere Aetzfiguren hervorgerufen als durch Wasser oder wässrige Lösungen, nämlich durch Salzsäure oder Salpetersäure von bestimmter Concentration sechsseitige vertiefte Pyramiden. Drei Flächen dieser Aetzfiguren sind Triakisoktaëderflächen, während die drei dazwischenliegenden zu einem Ikositetraëder gehören. Ganz concentrirte Säuren rufen gar keine Aetzfiguren hervor, bei großer Verdünnung entstehen ausschließlich die dreiseitigen Wasserfiguren; überhaupt kommt bei jeder Concentration entweder nur die eine oder nur die andere Art der Figuren gleichzeitig vor, nie beide Formen gemischt. Die Figuren auf den Hexaëderflächen waren dieselben wie bei der Aetzung mit Wasser. — Legt man mit Aetzfiguren bedeckte Alaune in ihre gesättigte Lösung, so tritt bei ungehinderter Verdunstung augenblicklich Fortwachsung ein und die Aetzindrücke werden wieder ausgefüllt.

Derselbe (1) hat nachgewiesen, daß schon eine ganz geringfügige Verdünnung einer gesättigten *Alaunlösung* ausreicht, um auf einem hineingebrachten *Krystall* augenblicklich deutliche *Aetzfiguren* hervorzurufen, also ihn anzugreifen. Eine solche Einwirkung wird von der Pfaundler'schen (2) Theorie auch gefordert. Denn wenn schon in der gesättigten Lösung ein Austausch von Molekülen zwischen Flüssigkeit und Krystall stattfindet, so muß bei jeder Verdünnung sogleich eine deutliche Auflösung eintreten. In dem vorliegenden Falle war also nichts zu bemerken von der von Lecoq de Boisbaudran (3) behaupteten Trägheit des Krystalls, wonach eine Krystallfläche

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 298 bis 298. — (2) Vgl. JB. f. 1875, 2; f. 1869, 59. — (3) In der im JB. f. 1875, 2 angeführten Abhandlung.

ohne Zunahme und Verlust sich unverändert in einer Flüssigkeit soll erhalten können, deren Concentration sich innerhalb merklicher Grenzen ändere.

Derselbe (1) hat das *Wachsen und Abschmelzen der Alaune* in Lösungen isomorpher Substanzen mikroskopisch beobachtet. Jede Alaunart ist löslich in der vollkommen gesättigten Lösung einer anderen Alaunart, und zwar sind es sowohl die leichter löslichen Alaune in der gesättigten Lösung der schwerer löslichen, als auch umgekehrt. Es wurde diese Thatsache unmittelbar nachgewiesen an der Entstehung von Aetzfiguren an den Oktaëderflächen eingelegter Krystalle. Hiermit ist die Lecoq de Boisbandran'sche (2) Ansicht widerlegt, daß ein Salz in der gesättigten Lösung einer mit ihm isomorphen Substanz unangegriffen bleiben könne. Trotz Verhinderung der Verdunstung bilden sich auf dem Krystall gleichzeitig mit den Aetzfiguren Fortwachsungen, welche der anfänglich in Lösung befindlichen Alaunart angehören. Diese Substanzabscheidung ist bedingt durch Aufnahme des zweiten Alauns in die Lösung und findet in einer den sich lösenden Krystall umgebenden concentrirteren Zone statt. Die Fortwachsungen entstehen nicht, wenn durch Schütteln das Zustandekommen einer solchen Zone verhindert wird. Die Fortwachsungen bleiben von Aetzfiguren frei und erweisen sich dadurch als gleichartig mit der anfänglich in Lösung befindlichen Substanz. Den nach Lehmann (3) um den wachsenden Krystall sich bildenden substanzärmeren Hof bezeichnet Klocke als Wachsthumshof und den um den sich lösenden Krystall entstehenden substanzreicheren als Lösungshof. Beim Einbringen von Alaunkrystallen in übersättigte und erkaltende Lösungen sind die Auflösungserscheinungen durch massenhafte Substanzabscheidung für das Auge verdeckt, jedoch mechanisch und chemisch nachweisbar. Eine mit zwei Alaunarten gesättigte Lösung vermag nach dem

(1) Verh. der naturforsch. Ges. zu Freiburg i. B. 7, 8; Zeitschr. Kryst. 552 bis 575. — (2) JB. f. 1875, 44. — (3) JB. f. 1877, 10.

Abfiltriren die Krystalle ihrer Componenten noch anzuätzen, ebenso die Krystalle anderer Alaunarten. (Beim Vermischen gleicher Volume für dieselbe Temperatur gesättigter Lösungen tritt bei einigen Substanzen Uebersättigung ein.) Krystalle welche zwei Alaunarten gleichzeitig enthalten bekommen in gesättigten Lösungen keine Aetzfiguren, sondern werden unregelmäßig angefressen. Dagegen werden normale Aetzfiguren auf denselben durch Wasser erhalten. Krystalle mit nur geringer Beimengung einer anderen Alaunart verhalten sich wie reine Krystalle. Ein Alaunkrystall wächst in der Lösung einer anderen Alaunart nicht gleichmäßig weiter, wie in seiner eigenen Lösung, sondern bedeckt sich mit einzelnen Fortwachsungen, welche näher beschrieben werden.

H. Baumhauer (1) schließt aus weiteren (2) *Aetzversuchen* mit geschmolzenem Aetzkali an *Quarzkrystallen*, daß die letzteren im Falle der größten Complication als Vierlinge aufzufassen sind. Zwei Individuen gleicher Drehung verwachsen nach dem gewöhnlichen Gesetze und jedes enthält eingelagert, wohl auch angelagert, Theile von entgegengesetzter Drehung nach dem Gesetze: Zwillingsene  $\propto P^2$ , indeß nie so, daß dieselben sich durch das Auftreten von zweierlei Rhomben- oder Trapezflächen an dem freien Ende erkennen lassen.

F. Meyer (3) beschreibt Sein Verfahren zur *Darstellung* einzelner *regelmäßiger Krystalle* in beliebiger Größe.

W. C. Röntgen (4) hat Sein (5) Verfahren zur Erzeugung von *Wärmeleitungsfiguren* auf Krystallflächen für drei Krystallsorten, Quarz, Gyps und Kupfervitriol, ausführlich beschrieben, da hauptsächlich die Wasserhaltigkeit und Polirbarkeit eine wesentliche Modification bedingen, und zugleich einige photographische Bilder der Figuren vorgelegt.

(1) Zeitschr. Kryst. **3**, 117; im Auss. Jahrb. Min. 1878, 655. — (2) JB. f. 1877, 19. — (3) Arch. Pharm. [8] **13**, 842. — (4) Zeitschr. Kryst. **3**, 17 bis 24. — (5) JB. f. 1874, 72.

## Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen.

N. Lockyer (1) machte bezüglich der *zusammengesetzten Natur der Elemente* die vorläufige Anzeige, daß nach Schlüssen aus dem Verhalten der Elemente, welches demjenigen bekannter Verbindungen analog sei, abgesehen vom Calcium, viele Elemente ebenfalls zusammengesetzt seien. Derselbe (2) reichte dann der französischen Academie eine Abhandlung in englischer Sprache ein, welche nach der Uebersetzung in's Französische ihm vorgelegt und dann veröffentlicht (3) wurde. Dieselbe enthält vergleichende spectralanalytische Beobachtungen der Elemente einerseits und der Sonne und anderer Gestirne andererseits, welche sich nach Lockyer leicht erklären, wenn man die Annahme einer allmählichen Dissociation der Elemente zuläßt.

H. Wilde (4) sucht in einem Aufsatz über den *Ursprung der Elemente* und einige neue *Beziehungen der Atomgewichte nach Zusammenhängen* zwischen den Abständen der Planeten einerseits und den Atomgewichten andererseits. Die höheren Elemente seien aus den niedrigeren durch Condensation unter uns unbekannten kosmischen Bedingungen gebildet worden, aber der Zeitpunkt der Auflösung in die ursprünglichen letzten Bestandtheile sei nach den erkannten mathematischen Beziehungen wohl nicht mehr ferne.

Fr. Wächter (5) stellt Betrachtungen an über das *Volum der Atome*. Die Constitution der Materie stelle sich als eine dreifache dar: 1) Moleküle, die kleinsten Theilchen einer chemischen Verbindung; 2) Elementarmoleküle, die kleinsten Theilchen eines chemischen Elements; 3) Atome, die kleinsten Theilchen der Materie überhaupt. Als Resultat Seiner Abhandlung hebt Wächter hervor, daß man am füglichsten alle

(1) Compt. rend. 87, 673. — (2) Compt. rend. 87, 1023. — (3) Compt. rend. 1879, 88, 148 bis 154. Bezüglich dieses Gegenstandes äußern sich auch Chem. News 88, 235, 291; Pharm. J. Trans. [3] 8, 530. — (4) Chem. News 88, 66, 96, 107. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 729 bis 745; Chem. Centr. 1878, 649, 667.



Atome als gleich groß, gleich schwer und qualitativ identisch anzusehen hat, wie dies seinerzeit schon Demokritos, der griechische Philosoph des Alterthums gelehrt hat. Wenn daher Alex. Naumann (1) sage: „Es sind also demokritische und chemische Atomtheorie so grundverschieden, wie atomistische Lehren es überhaupt nur sein können“, so müsse er dies, von dem dargelegten Standpunkte aus, in Abrede stellen und sie im Gegentheil als identisch bezeichnen.

Fr. Wächter (2) macht auf Beziehungen zwischen den *Atomgewichten der Elemente* aufmerksam.

A. F. Nöges (3) beschreibt eine graphische Darstellung der *Atomgewichte* und *Atomvolumen* von *Elementen* und hieraus sich ergebende Beziehungen.

J. A. R. Newlands (4) hat die *Atomgewichte der Elemente*, auf verschiedene Einheiten bezogen und, in Gruppen von je 7 und je 10 abgetheilt, zusammengestellt. Derselbe (5) nimmt wiederholt (6) die Priorität bezüglich des *periodischen Gesetzes* in Anspruch.

J. P. Cooke (7) fand durch die Synthese des Schwefelantimons und die Analyse des Brom- und Jodantimons für das *Atomgewicht des Antimons* Zahlen, die alle mehr oder weniger nahe an 120 herangingen. Die aus der Analyse des Chlorantimons abgeleitete fehlerhafte Zahl 122 erklärte sich durch einen Gehalt des Chlorids an Oxyd oder Oxychlorid, welcher entsteht, indem das in hohem Grade hygroskopische Chlorantimon Feuchtigkeit anzieht und diese sich beim nachherigen Erhitzen, d. h. bei der Destillation des Präparats, mit einem kleinen Theile des Chlorantimons umsetzt, unter Entweichen von Chlorwasserstoff und Bildung von Antimonoxyd oder -oxychlorid.

(1) Grundriss der Thermochemie, Braunschweig 1869, S. 12. — (2) Ber. 1878, 11. — (3) Chem. News 38, 170. — (4) Chem. News 37, 255. — (5) Chem. News 38, 106. — (6) Vgl. JB. f. 1875, 7. — (7) Sill. Am. J. [8] 15, 41 bis 49 und 107 bis 124; Ber. 1878, 225 (Corresp.); im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. 17, 581. Siehe auch diesen Bericht unter anorganischer Chemie.

R. Schneider (1) giebt geschichtliche Bemerkungen hinsichtlich der Bestimmungen des *Atomgewichts des Antimons* und hebt die Uebereinstimmung der von Ihm (2) früher durch Reduction eines ungewöhnlich reinen Antimonglanzes im Strome von reinem Wasserstoffgas und Wägung des hinterbliebenen metallischen Antimons gefundenen Zahl 120,3 mit derjenigen von Cooke (3) hervor.

H. Herwig (4) findet aus elektrischen Versuchen höchstens 0,0000372 mg Wasser auf eine Molekülschicht von 2.1 qcm Fläche gehend, und nimmt demnach als den oberen Grenzwert für die *Distanz der Wassermoleküle* 0,186 Milliontel mm. Speciell für Wassermoleküle hatte Lorenz (5) von verwandten Gesichtspunkten aus, aber auf weniger unmittelbarem Wege, als obere Grenze der Distanz 0,1 Milliontel mm berechnet. W. Thomson (6) leitet aus ganz anderen Gesichtspunkten als untere Grenze derselben Distanz den Werth 0,05 Milliontel mm ab.

D. Tommasi (7) führt die Verbindungswirkungen, die sogenannten *katalytischen Wirkungen* fein zerkleinerter Körper wie *Platinschwamm*, *Kohlepulver* u. s. w. auf Gasgemenge zurück auf gleichzeitig auftretende Wärmewirkungen. Die Condensation ist mit einer Wärmeentbindung verknüpft, welche den Verbindungsvorgang einleitet und dieser ist wieder eine weitere Quelle von Wärmeentbindung. Ein Gas, welches mit zwei anderen unter dem Einfluß von Platinschwamm Verbindungen bilden kann, verbindet sich vorzugsweise mit demjenigen, welches einen größeren Absorptionscoëfficienten für Platin hat, also bei seiner Verdichtung mehr Wärme frei werden läßt. Letzterer ist z. B. für Wasserstoff 1,75; für Sauerstoff 9,35; für Kohlenoxyd 9,42; für schweflige Säure 65,00. Demgemäß ist nachgewiesen, daß

(1) Ann. Phys. [2] 5, 265 bis 281; J. pr. Chem. [2] 116, 402. — (2) JB. f. 1856, 387. — (3) Siehe den vorstehenden Artikel. — (4) Ann. Phys. [2] 4, 475. — (5) JB. f. 1870, 71. — (6) JB. f. 1870, 72. — (7) Ber. 1878, 811 Corresp.) aus Instituto lombardo [2] 111.

in Gemischen von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit Sauerstoff vorzugsweise das Kohlenoxyd oxydirt wird.

Berthelot (1) kommt auf die in Gemeinschaft mit dem jetzt verstorbenen Péan de Saint-Gilles unternommenen Versuche über Aetherification (2) zurück. Derselbe hat nunmehr die *Rolle der Hülfsäuren bei der Aetherification* auf das Princip der größten Arbeit (3) zurückgeführt. Die einschlägigen Versuche sind thermischer und chemischer Natur. Bei den letzteren wurde Chlorwasserstoffgas durch ein abgekühltes Gemenge von Essigsäure und Alkohol zu gleichen Aequivalenten absorhirt, so daß man folgende drei Systeme erhielt:

- |      |                                             |                              |              |
|------|---------------------------------------------|------------------------------|--------------|
| I.   | $C_2H_4O_2 + C_2H_5O + \frac{1}{100} HCl$ , | d. h. für 106 g der Mischung | 0,67 g HCl;  |
| II.  | $C_2H_4O_2 + C_2H_5O + \frac{1}{10} HCl$ ,  | " " " " " "                  | 4,77 g HCl;  |
| III. | $C_2H_4O_2 + C_2H_5O + \frac{1}{2} HCl$ ,   | " " " " " "                  | 11,84 g HCl. |

Für ein bestimmtes Gewicht jeder Mischung, welches vorher verschiedenen Umständen ausgesetzt war, wurde die freie Chlorwasserstoffsäure für sich und die Summe der beiden Aciditäten bestimmt, woraus sich die ätherificirten Antheile ergaben. Jeder Versuch wurde doppelt angestellt und lieferte die nachstehenden Werthe:

- (1) *Compt. rend.* 66, 1227, 1296; *Chem. Centr.* 1878, 448, 478. —  
 (2) Vgl. *JB. f.* 1877, 25; *f.* 1862, 386; *f.* 1861, 591. — (3) *JB. f.* 1877, 88.

## Versuchsbedingungen:

|                                                | Die Mischung enthält:           |                               |                                               |                         |                 |                                 |                         |                                       |
|------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------|-----------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
|                                                | 0,67 g HCl                      |                               |                                               | 4,77 g HCl              |                 |                                 | 11,84 g HCl             |                                       |
|                                                | Aetherificirte Antheile         |                               |                                               | Aetherificirte Antheile |                 |                                 | Aetherificirte Antheile |                                       |
|                                                | im<br>Gan-<br>zen <sup>1)</sup> | Essig-<br>säure <sup>2)</sup> | Chlorwas-<br>serstoff-<br>säure <sup>3)</sup> | im<br>Gan-<br>zen       | Essig-<br>säure | Chlorwas-<br>serstoff-<br>säure | im<br>Gan-<br>zen       | Chlor-<br>wasser-<br>säure<br>stoffe. |
| In der Kälte, sofort nach der Absorption . . . | 9,6                             | 9,6                           | 0,0                                           | 58,7                    | 58,7            | 0,0                             | 72,8                    | 0,0                                   |
| " " , nach 6 Stunden . . .                     | —                               | —                             | —                                             | 73,6                    | 73,6            | 0,0                             | 75,8                    | 0,0                                   |
| " " , " 8 " . . .                              | 68,3                            | 68,3                          | 0,0                                           | 73,8                    | 73,8            | 0,0                             | 76,4                    | Spur                                  |
| " " , " 1 Monat . . .                          | 68,5                            | 68,5                          | 0,0                                           | —                       | —               | —                               | 76,1                    | 1,0                                   |
| Bei 100° , " 10 Stunden . . .                  | 67,7                            | 67,7                          | wenig                                         | 75,0                    | 68,8            | 47,0                            | 85,8                    | 72,0                                  |
| (vorher 6 Stunden in der Kälte) . . .          | 67,4                            | 66,2                          | 60,0                                          | 75,1                    | 66,4            | 67,0                            | 88,7                    | 84,5                                  |
| Bei 100°, nach 50 Stunden . . .                | 65,3                            | 63,7                          | 89,0                                          | 58,3                    | 47,0            | 87,0                            | 59,5                    | 95,0                                  |
| Bei 200° , " 12 " <sup>4)</sup> . . .          |                                 |                               |                                               |                         |                 |                                 |                         |                                       |

<sup>1)</sup> Als Essigsäure berechnet und auf 100 Theile (1 Aeq.) anfänglicher Essigsäure bezogen.

<sup>2)</sup> Auf 100 Theile anfänglicher Essigsäure bezogen.

<sup>3)</sup> Auf 100 Theile anfänglicher Chlorwasserstoffsäure bezogen.

<sup>4)</sup> Es findet Bildung gewöhnlichen Aethers und in Folge dessen einer entsprechenden Wassermenge statt. Außerdem wird das Glas merklich angegriffen.



|                                            |   |      |         |
|--------------------------------------------|---|------|---------|
| 2. Bildung von 1 Aeq. Aethylchlorid . . .  | + | 8400 | } 5800. |
| Die Lösung in Wasser schlägt sich zu . . . | + | 2000 |         |
| „ „ der flüssigen Essigsäure in Wasser +   |   | 400  |         |

Die erstere Reaction entbindet 12700 cal mehr als die zweite, welcher Ueberschufs vornehmlich der Bildung des Chlorwasserstoffhydrats entspringt. Dieselbe müßte sich demnach vollziehen wenigstens bis zu einer Grenze, welche durch das Verhältniß von Alkohol und Wasser in der Flüssigkeit festgesetzt wird. Aus diesem Grunde bildet sich auch bei Zusatz von Benzoylchlorid zu Wasser, welches  $\frac{1}{1000}$  Alkohol enthält, Benzoeäther und nicht Chlorwasserstoffäther. Es sind dies die äußersten Fälle; für die mittleren finden entsprechende Ergebnisse statt. Dies sind die Vorgänge in der Kälte. Aber bei 100° und vornehmlich bei 200° kommen die Chlorhydrate des Wassers und Alkohols nur schwach oder gar nicht mehr in's Spiel in Folge ihrer Dissociation. Daher erklärt es sich, daß vorwiegend und umgekehrt Aethylchlorid entsteht. — Die Erklärung selbst der Beschleunigung der Reaction in der Kälte durch die Hilfsäure hält Berthelot für dunkler; indess lasse sich dieselbe in eine Bemerkung fassen, welche auch auf viele andere Erscheinungen anwendbar sei: Wenn man eine an sich langsame Reaction veranlaßt durch Mitwirkung eines Hilfsvorgangs, der für sich eine große Wärmemenge entbindet, so wird die Reaction beschleunigt. Es verhält sich so, wie wenn man die Temperatur des ganzen Systems erhöht hätte; vielleicht findet diese Temperaturerhöhung wirklich statt bei der Berührung der einwirkenden Moleküle, aber ohne merklich zu werden, weil sie sich sogleich durch Strahlung oder anderswie vertheilt. Es sei auf ein entsprechendes Beispiel aus der Geschichte der Aether hingewiesen: Die Bildung des Essigäthers durch unmittelbare Einwirkung seiner Componenten geht sehr langsam vor sich, während diejenige des Salpetersäureäthers sich fast augenblicklich in der Kälte vollzieht, wenn man secundäre Reactionen vorsichtig vermeidet. Aber mit Alkohol und Essigsäure allein entspricht die in's Spiel kommende Energie — 2000 cal, dagegen mit Salpetersäure und Alkohol allein + 6200. Die gegebene

Erklärung der Hülfsrolle der Chlorwasserstoffsäure bei der Aetherification findet in gleicher Weise Anwendung auf jede Säure, welche bei der Bildung von Hydraten oder Alkoholaten eine große Wärmemenge entbindet, wie die Schwefelsäure und ebenso die Salpetersäure, welche eine reichliche Bildung von Essigäther veranlaßt ohne merkliche Oxydation. Eine gleiche Deutung zeigt, warum eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure Nitro- und nicht Sulfoderivate giebt. So z. B. hat man für die Bildung der Benzolsulfosäure :



wobei  $\alpha$  die Lösungswärme der Benzolsulfosäure in Wasser bedeutet, welche einige Wärmeeinheiten nicht übersteigen wird; und für die Bildung des Nitrobenzols :



Der Ueberschuß  $22200 - \alpha$  ist sehr groß und würde weder durch den Unterschied der Wärmeentwicklungen bei der Vereinigung von  $\text{H}_2\text{O}$  mit der überschüssigen Salpeterschwefelsäure, noch durch den Unterschied der Lösungswärmen des Nitrobenzols und der Benzolsulfosäure in der gleichen Flüssigkeit aufgehoben werden. Sonach ist die Nothwendigkeit der Bildung des Nitroderivats zu Ungunsten des Sulfoderivats eine Folge der allgemeinen Grundsätze der Thermochemie.

Berthelot (1) hat auch den *Einfluß der Metallchloride auf die Aetherification* untersucht. 100 Gew.-Thl. absoluter Alkohol des Handels und 62,5 Gew.-Thl. Essigsäure, also nahezu  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  wurden in Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln mit je 5 g der Chloride von Natrium, Kalium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Zink, Kupfer und Aluminium zusammengebracht, wenn letztere unlöslich waren häufig geschüttelt und von Zeit zu Zeit die freie Essigsäure bestimmt. Aus den gefundenen Zahlenwerthen für die Procente der ätherificirten Säure schließt Berthelot, daß die Gegenwart kleiner

(1) Ann. chim. phys. (5) 15, 238 bis 240.

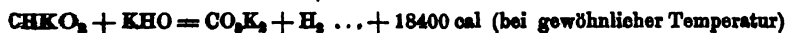
Mengen vom Chloriden die Aetherbildung um so mehr beschleunigt, je leichter sich das Chlorid zersetzt, sei es durch das Wasser unter Bildung von Chlorwasserstoff und Oxychlorid, sei es durch die Essigsäure unter Bildung von Chlorwasserstoff und saurem Acetat. Demnach scheint die Beschleunigung abzuhängen von dem Betrag des in Freiheit gesetzten Chlorwasserstoffs. Die Grenze der Aetherbildung scheint nicht merklich abgeändert zu werden, jedenfalls nicht mehr als dies durch die Gegenwart kleiner Mengen von Chlorwasserstoff geschieht.

W. Müller-Erbach (1) hat nachgewiesen, daß dem Chlorcalcium das von ihm gebundene Wasser durch Aetznatron vermöge ungleicher Spannkraft entzogen werden kann. Zwei Glasröhren mit starrem wasserhaltigem Aetznatron und starrem wasserhaltigem Chlorcalcium waren unter sich in Communication, aber gegen die Luft durch eine Quecksilbersäule abgesperrt bei einer zwischen 13° und 20° schwankenden Temperatur. Dabei verlor die Chlorcalciumröhre in 2 Monaten 15 mg, während die Aetznatronröhre eine Zunahme von 16 mg zeigte. Hiernach würde ein vollständiges *Trocknen der Gase* durch Chlorcalcium nicht zu erreichen sein.

Berthelot (2) macht darauf aufmerksam, daß bei den Versuchen von Pictet (3) über die Verflüssigung von Sauerstoff und von Wasserstoff die Zersetzung des Kaliumchlorats in Chlorkalium und Sauerstoff



durch einen Druck von 320 atm nicht aufhört, und ebenso wenig die Umsetzung des Kaliumformiats durch Kali in Kaliumcarbonat und Wasserstoff



durch den Druck von über 600 atm. Mit *Wärmeentbindung* verknüpfte Vorgänge beharren also bei jedem Druck. Jedoch ist

(1) Ber. 1878, 409. — (2) Ann. chim. phys. [5] 15, 149 bis 150; Phil. Mag. [5] 7, 70. — (3) JB. f. 1877, 69, 70 und dieser Ber. bei Gasen.



eine Aenderung der Geschwindigkeit wahrscheinlich und vielleicht auch der Umsetzungstemperatur.

J. J. Hood (1) hat Untersuchungen über die *Gesetze der chemischen Vorgänge* begonnen. Derselbe setzt zwei Körper in Lösung voraus, welche fähig sind unter Bildung inactiver Verbindungen auf einander einzuwirken, so daß die stattfindende Einwirkung abhängt von der Zeit und der zu jederzeit rückständigen Menge der activen Körper, und nimmt ferner an, daß der Betrag der Umsetzung in einem unendlich kleinen Zeitraum proportional ist mit dem Product der zu dieser Zeit verbleibenden activen Körper. Sind weiter die vorhandenen Mengen A und B der einwirkenden Körper *äquivalent*, d. h. sind dieselben gerade ausreichend, um sich gegenseitig inactiv zu machen, haben in der Zeit t die Mengen  $\alpha$  und  $\beta$  sich bereits umgesetzt und setzt man die rückständige Menge  $A - \alpha = y$ , so gelangt Hood zu der Gleichung  $y(a + t) = b$ , welche eine gleichseitige Hyperbel mit der t-Axe als Asymptote darstellt. Die für die Versuche angewandten activen Körper waren eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer unbestimmten Menge Schwefelsäure und eine Lösung von chlorsaurem Kali von bekanntem Gehalt. Das Mengenverhältniß von Eisen in der Oxydulform und von chlorsaurem Kali entsprach der Gleichung  $\text{KClO}_3 + 6\text{FeO} = \text{KCl} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Für den Versuch 1, dessen Einzelergebnisse nachstehend mitgetheilt sind, wurden genommen: 100 ccm Eisenoxydulsulfatlösung, enthaltend 0,5772 g Eisen in der Oxydulform mit einer unbestimmten Menge Schwefelsäure; 10 ccm Kaliumchlorat, enthaltend 0,2104 g; 200 ccm Wasser: Gesamtvolum 210 ccm. Die einzelnen Lösungen wurden in ein Wasserbad gesenkt bis zur Annahme der gewünschten Temperatur, die Eisenlösung in das Wasser und dann hierzu die Kaliumchloratlösung gegossen unter gutem Umschütteln. Nach gewissen Zeiten wurden je 10 ccm rasch herausgenommen, in etwa 20 ccm Wasser gegossen und das verbliebene Eisenoxydul

(1) Phil. Mag. [5] 3, 871 bis 888.

bestimmt durch eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat, deren Gehalt nicht festgestellt zu werden brauchte, weil die Versuche nur relative sind. In der nachfolgenden Zusammenstellung sind die Zahlen unter „berechnetes Permanganat“ nach der Theorie berechnet aus den beobachteten Zeiten und diejenigen unter „berechnete Zeit“ aus dem gefundenen Permanganat; das „gefundene Permanganat“, oder  $y$ , bezeichnet die Anzahl der Cubikcentimeter, welche für 10 ccm der der Untersuchung unterworfenen Lösung erfordert werden. Aus den beiden ersten Beobachtungen berechnen sich für die Gleichung  $y(a + t) = b$  die Constanten  $a = 133,84$  und  $b = 1338,4$ .

| Temperatur 16°: |           |          |           |
|-----------------|-----------|----------|-----------|
| Permanganat,    |           | Zeit,    |           |
| ccm             |           | Minuten  |           |
| gefunden        | berechnet | gefunden | berechnet |
| 10              |           | 0        |           |
| 8,70            |           | 20       |           |
| 7,67            | 7,69      | 40       | 40,7      |
| 6,80            | 6,79      | 68       | 68        |
| 5,57            | 5,58      | 106      | 106,4     |
| 4,87            | 4,84      | 142,4    | 141       |
| 4,48            | 4,40      | 170      | 168,8     |
| 3,82            | 3,81      | 217      | 216,5     |
| 3,50            | 3,50      | 248,5    | 248,6     |
| 3,26            | 3,24      | 279      | 276,7     |
| 3,01            | 3,02      | 309,5    | 310,8     |
| 2,84            | 2,81      | 342      | 387,4     |
| 2,49            | 2,47      | 406      | 403,7     |
| 2,06            | 2,04      | 520,5    | 515,9     |
| 1,80            | 1,75      | 628      | 609,7     |
| 1,77            | 1,78      | 689      | 622,3.    |

Hood giebt noch weitere Versuchsreihen mit Lösungen von verschiedener Concentration und entwickelt dann die Form der Gleichung für den chemischen Vorgang bei einem *Ueberschusse* eines der activen Körper, wenn das überschüssige B ausreicht, um auf den  $n$ -fachen Betrag des vorhandenen A einzuwirken. Er findet die theoretischen Resultate durch den obigen entsprechende Versuche mit Eisenoxydulsulfat und Kaliumchlorat

bestätigt. Bezüglich des *Einflusses der Temperatur*, welche aber nur von  $18^{\circ}$  bis  $22^{\circ}$  sich änderte, scheinen nach Hood die Beobachtungen darauf hinzuweisen, daß das Verhältniß der Umsetzung sich ändert wie das Quadrat der Temperatur vom Nullpunkt.

A. Ditte (1) theilt Versuche mit bezüglich der *Zersetzung der Metallsalze* und der *Umkehrung von Reactionen* bei Gegenwart von Wasser. Für verschiedene Temperaturen und Mengungsverhältnisse wurde der nach einiger Zeit eingetretene Gleichgewichtszustand erforscht zwischen den reagirenden Körpern: Bleisulfat und Salzsäure, Schwefelsäure und Bleichlorid; Bleisulfat und Bromwasserstoff, Schwefelsäure und Bleibromid; Bleisulfat und Jodwasserstoff, Schwefelsäure und Bleijodid; Bleisulfat und Fluorwasserstoff; Bleisulfat und Chlornatrium, Natriumsulfat und Bleichlorid; Bleisulfat und Chlorkalium, Kaliumsulfat und Bleichlorid; Bleisulfat und Chlorammonium, Ammoniumsulfat und Bleichlorid; Bleisulfat und Bromkalium, Kaliumsulfat und Bromblei; Zinksulfat und Bleibromid, Zinkbromid und Bleisulfat; Bleisulfat und Kaliumjodid, Kaliumsulfat und Bleijodid; Magnesiumsulfat und Bleijodid, Magnesiumjodid und Bleisulfat; Fluorkalium und Bleisulfat, Kaliumsulfat und Fluorblei; Bleisulfat und Cyankalium, Kaliumsulfat und Cyanblei; Bleisulfat und Alkalicarbonate; Bleisulfat und Kaliumchlorat, Kaliumsulfat und Bleichlorat; Bleisulfat und Ammoniak; Bleisulfat und Salpetersäure; Bleisulfat und Borsäure. Aus den von den Mengenverhältnissen und der Temperatur abhängigen Einzelresultaten sind für jede Umsetzung und ihre Umkehrung die Curven construirt worden. Der ersterwähnte Vorgang zwischen Bleisulfat und Chlorwasserstoff und zwischen Schwefelsäure und Bleichlorid wurde gemäß den einzelnen Beobachtungen durch nachstehende Gleichungen dargestellt. Eine Flüssigkeit enthalte A Proc. Chlorwasserstoff,  $t$  sei die Temperatur,  $y$  die Schwefelsäuremenge nach hergestelltem Gleichgewicht,  $x$  die Menge des frei gebliebenen

(1) Ann. chim. phys. [5] 11, 190 bis 288.

Chlorwasserstoffs; so hat man  $x = A - y \frac{36,5}{40} = A - 0,912 y$ .

Enthält dagegen die anfängliche Flüssigkeit B Proc. Schwefelsäure bei  $t^0$  und ist  $x$  das Gewicht des nachher gefundenen freien Chlorwasserstoffs und  $y$  der frei gebliebenen Schwefelsäure;

so hat man  $y = B - x \frac{40}{36,5} = B - 1,096 x$ . Enthalten die beiden Flüssigkeiten äquivalente Mengen der beiden Säuren, so ist  $B = 1,096 A$ , wonach  $y = 1,096 (A - x)$ ; ferner ist  $\frac{y}{1,096} = 0,912 y = A - x$ , wonach  $x = A - 0,912 y$ .

Der Umstand, daß das Bleisulfat durch die untersuchten Verbindungen und vermuthlich durch viele andere, angegriffen wird, läßt die *Bestimmung des Blei's als Sulfat* nur unter ganz ausnahmsweisen Umständen genau erscheinen.

Wocikoff und Potilitzin (1) besprechen die *Reactionen*, welche unter dem Einfluß der *dunklen Entladung* vor sich gehen. Dieselben heben die günstigen Bedingungen für die Bildung von unter Wärmeabsorption entstehenden Verbindungen hervor, welche die Einwirkung des elektrischen Funkens und insbesondere der dunklen Entladung bietet, bei der noch eine geringere Anzahl von Molekülen auf einmal und außerdem in kaltem Medium erhitzt wird. Der Funke wird die Bildung derjenigen Verbindungen hervorrufen, deren Dissoziationsperiode innerhalb hoher Temperaturen liegt, wie z. B.  $C_2H_2$  und dessen noch weniger gesättigten Condensationsproducte. Unter dem Einfluß der dunklen Entladung werden hingegen Verbindungen erzeugt, deren Dissoziationsperiode bei niedrigeren Temperaturen beginnt, z. B. complicirte Condensationsproducte und complicirte Stickstoffverbindungen. Und in der That werden diese Schlussfolgerungen wie auch die Ansicht, daß Elektrizität wie Wärme wirkt, durch einen Vergleich der Reactionsproducte, welche unter dem Einflusse der Entladung entstehen, mit denen, welche auf pyroge-

(1) Ber. 1878, 1261 (Corresp.).

netischem Wege gebildet werden, bestätigt. So liefert  $C_2H_2$  in Weißgluth weniger gesättigte Verbindungen und zersetzt sich zum Theil in C und H. Dasselbe findet unter dem Einflusse des Funkens statt. Rothgluth und dunkle Rothgluth verwandeln  $C_2H_2$  nur in verschiedenen gesättigte Condensationsproducte und H, wobei mit zunehmender Temperatur der Sättigungsgrad dieser Derivate abnimmt. Eine ähnliche stufenartige Zersetzung und Condensation im Moment der Ausscheidung findet auch nach Versuchen von Berthelot (1) bei der dunklen Entladung statt. Die Analogie zwischen der Wirkung der Wärme und der Elektrizität tritt noch deutlicher hervor, wenn man die Reaction beim Erwärmen und gleichzeitigen Abkühlen, d. h. unter Bedingungen leitet, unter welchen die Entladung vor sich geht. So hat Hautefeuille beim Durchleiten des Sauerstoffs durch Deville's Röhre (chaude et froide) Ozon und der Autor (der Vortragende Mendelejeff oder die Obigen?) beim Durchleiten der von Stickstoffverbindungen gereinigten Luft durch dieselbe, Verbindungen des Sauerstoffs mit Stickstoff erhalten.

P. Perotti (2) beschreibt Vorrichtungen, um die Bestandtheile von *explosiven Gasgemischen ohne Explosion* in beliebiger Zeitdauer zur *Verbindung* gelangen zu lassen. Das eine dieser Mittel besteht in dunklen Entladungen bei allmählich wechselnder Stromintensität. Ein zweites besteht in der Einlöthung eines kleinen dünnen Platinblechs in die Wölbung der Glasröhre, welches erwärmt wird in der Nähe des Focus eines durch einen Hohlspiegel oder durch eine Linse gesammelten Strahlenkegels. Chlorwasserstoffknallgas verbindet sich ohne Explosion zu Salzsäure, wenn es unter einer mindestens 10 cm dicken Schicht von concentrirter Alaunlösung dem directen Sonnenlicht ausgesetzt wird.

E. v. Meyer (3) hat weitere (4) Versuche über die un-

(1) JB. f. 1876, 182. Bezüglich chemischer Wirkungen der elektrischen Ausströmung oder dunklen Elektrisation siehe auch JB. f. 1878, 118; f. 1872, 126. — (2) Ber. 1878, 1691 (Corresp.) aus Lycealprogramm von Cagliari. — (3) J. pr. Chem. [2] 18, 290. — (4) JB. f. 1874, 49.

*vollkommene Verbrennung von Wasserstoff-Kohlenoxydgemischen* angestellt. Dieselben wurden mit feuchten Gasen ausgeführt und zeigen, daß sich wohl die Verhältnisse von Wasserdampf zu Kohlensäure ganzen Zahlen nähern; aber es geht aus ihnen auch mit ziemlicher Sicherheit hervor, daß von einer sprunghaften Aenderung oder einer längeren Constanz jener Verhältnisse nichts zu merken ist, wie auch Horstmann (1) durch eine ausführliche Untersuchung nachgewiesen hat. Weil Meyer's (2) Versuche, sowie die Bunsen's (3) fragmentarisch geblieben seien, so seien die aus denselben gezogenen Schlüsse nicht zutreffend gewesen. Bunsen (4) hat Seine Versuche unter wenig geänderten Bedingungen wiederholt und ist zu dem Resultat gelangt, daß bei stetig abnehmendem Kohlenoxydgehalt des Gasgemisches das Verhältniß zwischen Wasserdampf und Kohlensäure nicht sprunghaft, sondern stetig wächst. Bunsen nimmt an, daß das Statthaben der von Ihm (5) beobachteten einfachen Verhältnisse in einem Zusammentreffen zufälliger Umstände zu suchen ist. Meyer fand ferner, daß das in flüssiger Form vorhandene Wasser keinen merklichen Einfluß auf den Verbrennungsproceß ausübt, während nach Horstmann (6) das Verhältniß der zur Verbrennung gelangten Gase sich erheblich ändert, je nachdem dieselben feucht oder trocken verpufft werden. Auch fand Meyer durch einige Versuchsreihen über den Einfluß des Stickstoffs auf das Verhältniß des verbrennenden Wasserstoffs und Kohlenoxyds Seine (7) frühere Beobachtung, daß durch Zusatz von Stickstoff mehr Kohlenoxyd und weniger Wasserstoff verbrenne, in vollständigem Umfange bestätigt.

D. Gernez (8) kommt auf die Analogien zurück (9) zwischen der *Gasentwicklung aus übersättigten Lösungen*, der *Zersetzung explosiver Körper* und dem *Sieden überhitzter Flüssig-*

(1) JB. f. 1877, 22. — (2) JB. f. 1874, 49. — (3) JB. f. 1867, 89. — (4) Gasometrische Methoden, 2. Auflage, S. 358. — (5) JB. f. 1867, 89. — (6) JB. f. 1877, 28. — (7) JB. f. 1874, 51, 58. — (8) Compt. rend. 88, 1549; Chem. Centr. 1878, 718. — (9) JB. f. 1875, 45; f. 1866, 55; (f. 1874, 14; f. 1876, 36).

keiten. Die genannten Erscheinungen können auch durch eine schwingende Bewegung bewirkt werden. Bringt man das nach JB. f. 1875, 45 hergerichtete Glasrohr mit salpetriger Säure und überlagernder Flüssigkeit in Längsschwingungen durch heftiges Reiben der unteren Mitte bis zur Mittheilung eines intensiven Klangs, so wird die Flüssigkeit plötzlich auf mehrere Meter emporgeschleudert unter allen Anzeichen einer wahren Explosion. Die salpetrige Säure zersetzt sich dabei in Stickstoffdioxid und Salpetersäure und zwar besonders heftig, wenn die mitgetheilte schwingende Bewegung so stark ist, daß die Flüssigkeitssäule an vielen Punkten zerrissen wird, wodurch zahlreiche freie Oberflächen entstehen, von denen aus die Zersetzung sich vollzieht. Dazu kommt noch, daß die salpetrige Säure nach Untersuchungen von Berthelot sich unter Wärmeentbindung zersetzt. — Die überhitzten Flüssigkeiten kommen ebenfalls in's Sieden unter dem Einfluß einer schwingenden Bewegung. Am besten eignet sich zu dem Versuch das bei  $-23^{\circ}$  siedende Methylchlorid, welches man nach C. Vincent (1) leicht herstellen und handhaben kann. Füllt man dasselbe in eine sorgfältig gereinigte Röhre, so verdichtet sich die atmosphärische Feuchtigkeit auf der Oberfläche und bildet eine Schicht von Reif, welcher nach und nach schmilzt. Läßt man dann die Röhre schwingen, so entsteht ein äußerst lebhaftes Sieden. Dasselbe hört aber bald auf, weil die plötzliche Umwandlung in Dampf viel Wärme verbraucht und dadurch den nicht verdampften Theil der Flüssigkeit bis in die Nähe des normalen Siedepunkts abkühlt.

Nach W. Durham (2) sind chemische Verbindungen, Lösungen und Suspension Aeußerungen der nämlichen Kraft und nur dem Grade nach verschieden.

B. C. Brodie (3) betrachtet die Leichtigkeit der Erzeugung

(1) JB. f. 1877, 898. — (2) Chem. News 35, 47. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 35, 51.

chemischer Verbindungen auf Grundlage Seiner (1) eigenthümlichen chemischen Theorie.

Fr. Mohr (2) weist in einer Notiz über die Natur der *Anziehungskraft* oder Gravitation darauf hin, daß Er (3) die lockere Erfüllung des Weltraums mit Materie für die Bedingung der Anziehung erklärt habe. Selbst der Geruch mancher nicht flüchtiger Stoffe, wie Zinn, Aetzkali u. a. lasse vermuthen, daß nicht stoffliche Ausflüsse, sondern nur Bewegungen die Geruchsnerven afficiren.

J. W. Gibbs (4) giebt theoretische Entwicklungen in mathematischer Form über das *Gleichgewicht ungleichartiger Substanzen*. Dieselben beruhen auf dem Grundsatz, daß ein isolirtes materielles System sich im Zustande des Gleichgewichts befindet, wenn die Entropie (5) des Systems ein Maximum erreicht hat (6).

W. C. Wittwer (7) erörtert die Bedingungen der *Aggregatzustandsveränderung* im Anschluß an Seine (8) früher gegebenen Anschauungen über das Wesen der Wärme.

Fr. Kick (9) beobachtete *Constanz der Dichte* bei allmählicher Formänderung fester Körper durch Druck. Die an einem Bleicylinder angestellten Versuche gestatten immerhin den Schluß, daß man Schläge anwenden muß, wenn man Metalle verdichten will, daß dieß aber durch ruhigen Druck nicht zu erreichen ist oder erst bei ganz riesigen Pressungen, verbunden mit Vorrichtungen, welche den freien Fluß verhindern. Wenn man bei verhältnißmäßig geringen Pressungen zuweilen Verdichtungen nachweisen kann, so rührt dieß daher, daß man in den Metallen vorhandene Hohlräume durch den Fluß des Materials ausfüllt.

W. A. Tilden (10) rügt den Mangel an Uebereinstimmung

(1) JB. f. 1867, 39; f. 1868, 6; f. 1876, 9. — (2) Gaea, 114, 497. — (3) Geschichte der Erde 1866, S. 4. — (4) Sill. Am. J. [3] 110, 441 bis 458. (5) Vgl. JB. f. 1873, 115. — (6) Vgl. auch die Anwendung des Grundsatzes der größten Arbeit auf chemische Vorgänge, JB. f. 1875, 98; f. 1877, 88. — (7) Zeitschr. f. Math. u. Phys. 22, 286 bis 307. — (8) JB. f. 1872, 61. — (9) Dingl. pol. J. 222, 559 aus den techn. Blättern 1878, 88. — (10) Chem. News 32, 300.



und Vollständigkeit bei den Angaben über *specifisches Gewicht*. Zur Abhülfe schlägt Er folgendes Verfahren vor: Man füllt das Fläschchen oder die Röhre (1) zur Bestimmung des spec. Gewichts mit Wasser bei 4° und verzeichnet das Resultat ein für alle Mal. Man hat dann nicht nur das Gewicht des Wassers von 4°, sondern auch den Inhalt des Gefäßes in ccm. Hiernach berechnet sich der Inhalt bei irgend einer anderen Temperatur nach der wohlbekannten Formel  $V = v(1 + kt)$ , worin der Ausdehnungscoefficient des Glases  $k = 0,000026$  und  $t$  der Unterschied der Temperatur von 4°. Hiernach kann eine Tabelle der Werthe entworfen und mit dem Gefäß aufbewahrt werden.

W. Wedding (2) empfiehlt zur *Ermittelung des spec. Gewichts fester Körper* ein stählernes cylindrisches Gefäß mit Deckel, der mit seinem übergreifenden Rande mittels des daran befindlichen feinen Gewindes auf und nieder geschraubt werden kann. Der Deckel trägt an seiner Unterfläche einen genau in den Cylinder passenden Kolben aus Hartgummi, der unten konisch ausgedreht ist und nach oben durch den Deckel in ein sehr enges Glasrohr ausläuft, in welchem die in dem Cylinder befindliche Flüssigkeit bis zu einer daran befindlichen Marke aufsteigt durch eine gewisse Zahl von Umdrehungen des Deckels. Der Unterschied der Umdrehungszahlen vor und nach Einführung des festen Körpers giebt durch Multiplication mit der constanten Anzahl von cmm Inhalt, welche einer Umdrehung entspricht, das Volum des zu untersuchenden Körpers.

F. Pisani (3) beschreibt eine auch bei Reisen bequeme Vorrichtung zur annähernden *Bestimmung der Dichte* von Mineralien.

P. Casamajor (4) spricht über *Aräometer* und über die Richtigstellung der Angaben graduirter Glasgefäße und Aräometer von 4° bis 45°.

(1) H. Sprengel, JB. f. 1878, 27. — (2) Dingl. pol. J. 333, 50 aus Verh. des Vereins zur Beförderung des Gewerbleißes 1878, 104. — (3) Compt. rend. 86, 860; im Ausz. Chem. Centr. 1878, 225; Zeitschr. Kryst. 3, 106. — (4) Chem. News 37, 241, 267; 38, 2, 157, 171.

F. W. Clarke (1) hat die Bestimmungen von *spec. Gewichten* fortgesetzt (2). Für *Quecksilbercyanid* und einige seiner Doppelverbindungen:  $\text{HgCy}_2$  4,0262 bei  $12^\circ$ , W. H. Creighton; 4,0026 bei  $22,2^\circ$ , E. F. Wittmann; 4,0036 bei  $14,2^\circ$ , Clarke;  $\text{HgCy}_2, \text{HgO}$  4,437 bei  $19,2^\circ$ , Creighton; 4,428 und 4,419 bei  $23,2^\circ$ , Clarke;  $\text{HgCy}_2, \text{HgCl}_2$  4,531 bei  $21,7^\circ$  und 4,514 bei  $26^\circ$ , Wittmann;  $2 \text{KCy}, \text{HgCy}_2$  2,4470 bei  $21,29^\circ$ , 2,4620 bei  $21,5^\circ$ ; 2,4551 bei  $24^\circ$ , Creighton; *Quecksilberbromid* =  $\text{HgBr}_2$  5,7461 bei  $18^\circ$  und 5,7298 bei  $16^\circ$ , M. Beamer;  $\text{HgBr}_2, \text{KBr}$  4,412 bei  $17,2^\circ$ ; 4,419 bei  $24,5^\circ$ ; 4,3996 bei  $20,5^\circ$ ;  $\text{HgBr}_2, \text{KBr}, \text{H}_2\text{O}$  3,865 zwischen  $20$  und  $24^\circ$ , Beamer; das merkwürdige Doppelsalz  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{HgCl}_2, \text{H}_2\text{O}$  3,329 bei  $21^\circ$ , Beamer. Frl. B. E. Owens untersuchte *Quecksilberjodid* und einige Doppelsalze:  $\text{HgJ}_2$  6,231 zwischen  $10$  und  $19^\circ$ ;  $2(\text{KJ}, \text{HgJ}_2)$ ,  $3 \text{H}_2\text{O}$  4,289 bei  $23,5^\circ$  und 4,254 bei  $22^\circ$ ;  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}, \text{HgJ}_2$  3,968 bis 4,003 zwischen  $23,2$  und  $24^\circ$ ; *Tetramethylammoniumjodid* selbst, gut krystallisirt, 1,827 bei  $17^\circ$  und 1,831 bei  $19,5^\circ$ . W. Knight untersuchte *Cadmiumchlorid* und einige seiner *Doppelsalze*; Er fand für  $\text{CdCl}_2$  3,938 bei  $23^\circ$ ; für  $\text{CdCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$  3,339 bei  $18,2^\circ$ ; 3,320 bei  $23,2^\circ$ ; 3,314 bei  $23,6^\circ$ ; für  $2 \text{ClCl}_2, \text{S}_2\text{Cl}_2, 7 \text{H}_2\text{O}$  in schönen Krystallen 2,718 bei  $24^\circ$ ; für  $\text{CdCl}_2, \text{BaCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$  2,962 bei  $24,5^\circ$  und 2,966 bei  $25,2^\circ$ . E. P. Bishop fand für *Kaliummethyldisulfocarbonat*  $\text{KCH}_3\text{COS}_2$  1,7002 und 1,6754 bei  $15,2^\circ$ . Für *Kaliumäthyldisulfocarbonat* fand Frl. H. Stallo 1,5664 bei  $18,2^\circ$  und 1,5676 bei  $21,5^\circ$  und J. P. Geppert 1,568 bei  $21^\circ$ ; Frl. Stallo für *Kaliumisobutyldisulfocarbonat* 1,3713 bei  $15^\circ$  und 1,3832 bei  $14,5^\circ$ . Frl. Stallo fand für folgende *ameisens. Verbindungen*, welche mit  $2 \text{H}_2\text{O}$ , und *essigs. Verbindungen*, welche mit  $4 \text{H}_2\text{O}$  krystallisiren: *ameisens. Kobalt* 2,1286 bei  $22^\circ$  und 2,1080 bei  $20,2^\circ$ ; *ameisens. Nickel* 2,1547 bei  $20,2^\circ$ ; *essigs. Kobalt* 1,7031 bei  $15,7^\circ$  und 1,7043 bei  $18,7^\circ$ ; *essigs. Nickel* 1,7443 bei  $15,7^\circ$  und 1,7346 bei  $17,2^\circ$ . Geppert fand

(1) *Sill. Am. J.* [8] 16, 401; Ber. 1878, 1504; Chem. News 38, 214. —(2) *J.B. I.* 1877, 43.

für *äthylschwefels. Baryum* 2,080 bei 21,7; 2,0714 bei 22,6°; für *propylschwefels. Baryum* 1,839 und 1,844 bei 20,5°; W. H. Schuermann für *isobutylschwefels. Baryum* 1,778 bei 21,2° und 1,743 bei 24,2°; J. Whetstone für *amylschwefels. Baryum* 1,623 bei 21,2° und 1,632 bei 22°. Die Molekularvolumen dieser Salze der Xanthonsäurereihe zeigen annähernd gleiche Unterschiede, im Mittel von 16,5 für jede  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Clarke selbst fand für *Kaliumchloroplatinat*  $\text{PtCl}_4$ , 2KCl 3,2909 bei 21° und 3,3056 bei 20,3°; für *Tellursäure* krystallisirt  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ , 2 $\text{H}_2\text{O}$  2,9999 bei 25,5° und 2,9649 bei 26,5°; für *Tellursäure*  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  3,425 bei 18,8°; 3,458 bei 19,1°; 3,440 bei 19,2°; für *tellurs. Ammoniak*  $(\text{NH}_4)_2\text{TeO}_4$  3,024 bei 24,5° und 3,012 bei 25°; für *tellurs. Thallium*, Niederschlag durch Vermischen der Lösungen von tellurs. Ammoniak und salpeters. Thallium: bei 100° getrocknet 5,687 bei 22° und 5,712 bei 20°; mit Verlust von 1,46 Proc. Wasser auf ungefähr 180° erhitzt 6,742 bei 16° und 6,760 bei 17,5°.

R. Hermann (1) betrachtet in fortgesetzten (2) Untersuchungen über die *Atomvolumen und spec. Gewichte organischer Verbindungen* einige Ketone, die Aldehyde, die Atomvolumen der in den organischen Verbindungen enthaltenen Elemente, sowie die verschiedene Werthigkeit des Kohlenstoffs, die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe und einige ihrer Derivate, die Acetylenkohlenwasserstoffe und ihre Derivate (aromatische Verbindungen), die isomeren Alkohole und einige Derivate und stellt in nachträglichen Bemerkungen einige allgemeinere Ergebnisse und Folgerungen zusammen.

H. Schröder (3) setzt Seine (4) Beiträge zum *Sterengesetz* fort. Er betrachtet die Quecksilberverbindungen, die Manganoxyde und Silicate, die Sulfurete und Arsenide, die Bleistere

(1) J. pr. Chem. [2] 17, 49 bis 68, 289 bis 306. — (2) JB. f. 1876, 17. — (3) Ber. 1878, 1109, 1111, 1142, 2017, 2128. Andere einschlägige Mittheilungen finden sich in Ann. Phys. [2] 4, 485 bis 480 und Ann. Chem. 1878, 295 bis 304. — (4) JB. f. 1876, 19, wo das Citat: Ber. 1878, 1888 fehlt; f. 1877, 40.

und Kaliumstere, die Baryum- und Strontiumstere, die Ammonium- und Thalliumstere.

G. Nares (1) theilt Beobachtungen von E. L. Moss über arktisches Seewasser und Eis mit, welche besonders in einer Zusammenstellung des Chlorgehalts und des spec. Gewichts des Seewassers verschiedener Breiten sowie des von verschiedenen Quellen gelieferten Wassers niedergelegt sind.

J. Meyer (2) stellt die Dichtigkeiten der Gemische von Wasser mit *Schwefelsäure*, *Alkohol* und *Essigsäure* zusammen und schließt daraus, daß, wenn man künftig die Eigenschaften einer in allen Verhältnissen mischbarer Körper studirt und die Verhältnisse bestimmen will, unter welchen Verbindungen stattfinden, man nur eine gewisse Anzahl genau gemessener Mischungen herzustellen und deren Volumverhältnisse als Abscissen und deren Dichtigkeiten als Ordinaten aufzutragen braucht. Schon aus einer Zeichnung, die sich nur auf eine beschränkte Anzahl von Versuchen stützt, kann man ersehen, zwischen welchen Grenzen man die Versuche zu vervielfältigen hat, um die Beziehungspunkte der verschiedenen zuerst vermutheten geraden Linien festzustellen. Sobald man die Verbindungen einmal bestimmt hat, braucht man die Versuche nicht weiter auszudehnen, um eine große Genauigkeit zu erlangen, da man für die dazwischen liegenden Punkte entweder Berechnungen anstellen, oder die gesuchte Dichtigkeit von der Zeichnung ablesen kann.

W. Ostwald (3) veröffentlicht weitere (4) *volumchemische* und *optisch-chemische* Studien. Er theilt zahlreiche Bestimmungen der *Volumänderungen bei der Neutralisation* der drei Basen *Kali*, *Natron* und *Ammoniak* durch eine größere Anzahl von *Stufen* mit und beobachtete zugleich die Aenderungen der Brechungscoefficienten der wässerigen Lösungen. Die Volumänderungen und die Aenderungen des Brechungscoefficienten verlaufen vollständig analog (mit umgekehrtem Vor-

(1) Lond. R. Soc. Proc. 27, 544 bis 559. — (2) Dingl. pol. J. 228, 26 aus Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1878, S. 152. — (3) J. pr. Chem. [2] 19, 828 bis 871. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 28; f. 1876, 28.

zeichen). Eine vollständige Proportionalität der entsprechenden Werthe findet indessen nicht statt. Es weist dieses darauf hin, daß die Constanz des specifischen Brechungsvermögens keine vollkommene ist, insbesondere wo es sich um chemische Aenderungen handelt; eine Thatsache, die sich auch aus Landolt's Arbeiten ergibt. Vergleicht man die Werthe, welche dieselbe Säure mit verschiedenen Basen giebt, so findet man sie (auf die optischen Versuche Bezügliches ist in eckige Klammern geschlossen) für Kali und Natron stets positiv [negativ], für Ammoniak stets negativ [positiv]; die ersteren sind nahezu gleich, nur zeigt das Natron durchgängig kleinere Zahlen. Die Brechungscoefficienten äquivalenter Kali-, Natron- und Ammoniak-salzlösungen sind fast gleich. Die Differenzen der zu derselben Säure und verschiedenen Basen gehörigen Zahlen sind von Säure zu Säure nahezu constant. Ebenso ergeben sich solche auch bei Betrachtung derselben Basis und verschiedener Säuren. Solche Regelmäßigkeiten, die sich auch in dem von Valson (1) aufgestellten Gesetz der Moduln ausdrücken, erhält man als unmittelbare Folge der Annahme, daß die durch den Verbindungsvorgang veranlaßte Aenderung der physikalischen Eigenschaften einen constanten Werth hat für jeden Bestandtheil, der in die Verbindung tritt, und also unabhängig ist von den anderen Bestandtheilen, mit denen der erste sich verbindet. Die nachfolgende Tabelle enthält die bei Berechnung (2) der Theilungsversuche erhaltenen Resultate. Es wirkte immer ein Aequivalent der zweitgenannten freien Säure auf ein Aequivalent neutralen Salzes der erstgenannten Säure. Die drei Columnen enthalten die Procente der von der zweitgenannten Säure der ersten entzogenen Basis.

(1) JB. f. 1871, 58; auch f. 1870, 42. — (2) Siehe JB. f. 1877, 28.

|                        |                      | Kali | Natron | Ammoniak | Mittel |
|------------------------|----------------------|------|--------|----------|--------|
| 1. Dichloressigsäure   | : Salpetersäure      | 77   | 77     | 75       | 76     |
| 2. Dichloressigsäure   | : Salzsäure          | 74   | 75     | 73       | 74     |
| 3. Dichloressigsäure   | : Trichloressigsäure | 72   | 71     | 71       | 71     |
| 4. Dichloressigsäure   | : Milchsäure         | 8    | 9      | 11       | 9      |
| 5. Monochloressigsäure | : Trichloressigsäure | 92   | 92     | 92       | 92     |
| 6. Ameisensäure        | : Trichloressigsäure | 97   | 96     | 97       | 97     |
| 7. Ameisensäure        | : Milchsäure         | 48   | 46     | 48       | 46     |
| 8. Ameisensäure        | : Essigsäure         | 25   | 23     | 23       | 24     |
| 9. Ameisensäure        | : Buttersäure        | 21   | 21     | 19       | 20     |
| 10. Ameisensäure       | : Isobuttersäure     | 19   | 19     | 18       | 19     |
| 11. Buttersäure        | : Essigsäure         | 54   | 52     | 53       | 53     |
| 12. Isobuttersäure     | : Essigsäure         | 56   | 51     | 53       | 53     |
| 13. Propionsäure       | : Ameisensäure       | 78   | 80     | 79       | 79     |
| 14. Glycolsäure        | : Ameisensäure       | 48   | 44     | 45       | 44     |

Aus den vorstehenden Mittelwerthen berechnen sich folgende Werthe für die relative Affinität der Säuren gegenüber einer Base :

Affinitätstabelle:

|                     |           |       |
|---------------------|-----------|-------|
| Salpetersäure       | . . . . . | 100   |
| Salzsäure           | . . . . . | 98    |
| Trichloressigsäure  | . . . . . | 80    |
| Dichloressigsäure   | . . . . . | 38    |
| Monochloressigsäure | . . . . . | 7,0   |
| Glycolsäure         | . . . . . | 5,0   |
| Ameisensäure        | . . . . . | 3,9   |
| Milchsäure          | . . . . . | 3,8   |
| Essigsäure          | . . . . . | 1,28  |
| Propionsäure        | . . . . . | 1,04  |
| Buttersäure         | . . . . . | 0,98  |
| Isobuttersäure      | . . . . . | 0,92. |

Tj. Moddermann (1) hebt in einer theoretischen Betrachtung über den Zusammenhang von *specifischem Volum* und *chemischer Structur* (Atomverkettung) hervor, daß eine vermeintliche Abhängigkeit des specifischen Volums der Elemente in chemischen Verbindungen von der Art ihrer Verkettung nicht

(1) Maandblad voor natuurwetenschappen, 1877, Nr. 1.

besteht, daß man, obschon dem Schwefel, Sauerstoff und Phosphor (1) diesbezüglich mit Glück verschiedene Werthe gegeben wurden, doch für den Kohlenstoff solche nicht zutreffend hat annehmen können und auch für den Stickstoff ähnliche Unzulänglichkeiten gelten, namentlich in Bezug auf die Salpetersäure-Aether und die isomeren Nitroverbindungen der Fettreihe.

Plettner (2) beschreibt eine einfache Vorrichtung zur *Bestimmung des spec. Gewichts der Gase* durch die Ausströmungsgeschwindigkeit, die für praktische Zwecke immerhin genüge.

W. A. Tilden (3) beschreibt den Apparat und das Verfahren für die von ihm benutzte Hofmann'sche Methode der *Dampfdichtebestimmung*.

A. W. Hofmann (4) giebt eine Notiz über *Dampfdichtebestimmung*. Er beschreibt kurz eine modificirte Verdrängungsmethode und ein Verfahren zur Bestimmung von Dampfdichten bei hoher Temperatur. Bei letzterem befindet sich der Dampf einer gewogenen Substanzprobe in einem mit Luft erfüllten Rohr und wird sein Volum durch Bestimmung der durch ihn verdrängten Luft ermittelt.

V. Meyer (5) hat zur *Dampfdichtebestimmung* ein dem letzterwähnten ähnliches Princip angewandt für Körper, welche Quecksilber oder Wood'sches Metall angreifen (6). Ein cylindrisches Gefäß von etwa 100 ccm Inhalt verengt sich zu einer dünnen Glasröhre, die in eine kleine Erweiterung endet, in welche bis zu einer Marke ein Kautschukpfropfen eingetrieben ist. Am oberen Theile der Glasröhre ist ein knieförmig nach unten gebogenes Glasrohr angeschmolzen, welches in eine mit Wasser gefüllte Wanne mündet. Wird das Gefäß in den Dampf einer siedenden Flüssigkeit, oder, wenn es sich um sehr hohe Temperaturen handelt, in ein Metallbad getaucht, so wird nach einiger Zeit die Temperatur constant werden und keine Luft-

(1) JB. f. 1875, 19. — (2) Dingl. pol. J. 333, 587 aus Wochenschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1878, 217. — (3) Chem. News 37, 219. — (4) Ber. 1878, 1684. — (5) Ber. 1878, 1867. — (6) Vgl. JB. f. 1876, 25; f. 1877, 50.

blasen mehr durch die Abflusssähre aus dem Wasser austreten. Wird alsdann über das Ende der Abflusssähre in die Wasserranne eine mit Wasser gefüllte graduirte Röhre gestülpt, der Kautschukpfropf gelüftet, die abgewogene Substanz in einem Fläschchen eingeworfen und schnell durch den Kautschukpfropf der Apparat wieder geschlossen, so wird die Substanz verdampfen und eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge in die graduirte Röhre treten, die gemessen wird. Damit das herabfallende Substanzfläschchen den Boden des Luftgefäßes nicht zertrümmere, ist derselbe mit etwas Sand oder Asbest bedeckt. Ist die Menge der Substanz so klein, daß ihr Dampf den unteren Theil, etwa  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  des Gefäßes erfüllt, und geht die Verdampfung sehr schnell vor sich, so wird der durch Diffusion des Dampfes entstehende Fehler sehr gering werden. Die in Gemeinschaft mit J. Züblin ausgeführten Bestimmungen ergaben freilich keine ganz scharfen Zahlen, lassen aber über die Molekulargewichte keinen Zweifel. Bei diesem Verfahren kommt weder der Inhalt des Gefäßes noch die Versuchstemperatur in Betracht, da das Dampfvolum immer in Gestalt eines ihm gleichen Luftvolums bei Zimmertemperatur gemessen wird. Es werden nur bestimmt die Zimmertemperatur, das Substanzgewicht, der Barometerstand und das Volum der in die Meßröhre getriebenen Luft. Die gewünschte Genauigkeit dieses Verfahrens haben dann V. Meyer und C. Meyer (1) dadurch erreicht, daß das knieförmige Gasentbindungsrohr so klein wie möglich, 140 mm lang und 1 mm im Durchmesser, gewählt wurde. Das cylindrische Gefäß von etwa 100 ccm Inhalt ist etwa 200 mm hoch, das angeschmolzene Glasrohr 600 mm hoch und von 6 mm lichter Weite; in einer Höhe von 500 mm ist das enge Gasentbindungsrohr angeschmolzen. Als Heizflüssigkeiten dienen Wasser, Anilin, Aethylbenzoat, Amylbenzoat und Diphenylamin, welche nicht rein zu sein brauchen und in dem von V. Meyer (2) beschriebenen Erhitzungsmantel zum Sieden

(1) Ber. 1878, 2253 bis 2260. — (2) JB. f. 1877, 50.



gebracht werden. Für Temperaturen über 310° bedient man sich eines Bades von geschmolzenem Blei in einem aus einer weiten eisernen Gasleitungsröhre gefertigten Gefäß von 240 mm Höhe, 60 mm Durchmesser und 4 mm Wandstärke. Ob die Temperatur für die Vergasung der Substanz genügend hoch ist, prüft man durch Eintauchen einer sehr kleinen Probe der Substanz in einem dünnwandigen Reagenströhrchen oben in das Bleibad, wobei dieselbe rasch und lebhaft kochen soll und zugleich erkannt wird, ob die angewandte Temperatur keine Zersetzung der Substanz zur Folge hat. Für das Bleibad wird das Glasgefäß mit einem aus starkem Draht gebogenen Schutzapparat umgeben, um es vor der Berührung mit den eisernen Wänden des Bades zu bewahren. Die in der Wanne parat stehende mit Wasser gefüllte graduirte Röhre wird sofort nach Einbringung der Substanz über die Mündung des Entbindungsrohrs gestülpt. Nach etwa  $\frac{1}{4}$  Minute verdampft die Substanz und drängt in raschem Strome eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge in die Mefsröhre. Sobald keine Luftblasen mehr auftreten entfernt man den Stopfen, stellt die Mefsröhre in einen geräumigen, mit Wasser gefüllten Cylinder, so daß das Niveau innerhalb und außerhalb des Rohrs gleichsteht und liest nach einiger Zeit das Luftvolum und die Temperatur des Wassers im Cylinder ab und notirt den Barometerstand. Hiernach berechnet sich die Dichte nach der einfachen Formel

$$D = \frac{S \cdot 760 (1 + 0,003665 t)}{(B - w) V \cdot 0,001293},$$

worin S das Substanzgewicht, t die Temperatur des Zimmers oder des Wassers im Cylinder, B den auf 0° reducirten Barometerstand, w die Wasserdampfspannung bei t° und V das gemessene Luftvolum bezeichnet. — Der Apparat wird zweckmäßig auf den Fußboden des Zimmers gestellt, wodurch die Glaswanne und die graduirte Röhre auf einen Tisch von mittlerer Höhe zu stehen kommen. Für die Bestimmung der Dampfdichte von Körpern, auf welche der Sauerstoff der Luft einwirkt, wird das Gefäß mit trockenem Stickstoff gefüllt, welchen man mittels einer Glasröhre auf den Boden des Gefäßes einleitet.

Derselbe wird nach dem Gibbs-Böttger'schen (1) Verfahren bereitet durch Kochen einer Lösung von 1 Thl. Kaliumdichromat, 1 Thl. Ammoniumnitrat, 1 Thl. käufl. Natriumnitrit und 3 Thl. Wasser, aber vor dem Gebrauche zur Entfernung jeder Spur von Sauerstoff über eine Schicht glühenden Kupfers geleitet. V. und C. Meyer haben eine Anzahl von Substanzen aus den verschiedensten Körperklassen auf ihre Dampfdichte geprüft und die Ergebnisse mitgetheilt. Für Temperaturen oberhalb der Erweichungstemperatur des Glases wäre das Gefäß aus Porcellan anzufertigen.

H. E. Roscoe (2) hat das *spec. Gewicht der Dämpfe* der Chloride des Thalliums und Blei's bestimmt. Die für den *Thalliumchloriddampf* beobachteten sieben Werthe liegen von 7,43 bis 8,75; aus der Annahme, daß das Molekulargewicht 238,07 und die Formel  $TlCl$  ist, berechnet sich die Dichte 8,49. Die vier Beobachtungswerthe für *Bleichlorid* liegen von 9,12 bis 9,72; nach der Formel  $PbCl_2 = 277,14$  berechnet sich die Dichte 9,62. — Das eingeschlagene *Verfahren* ist darauf berechnet, die Dampfdichte von hochsiedenden Körpern mit einer für die Controle der Molekulargewichte ausreichenden Genauigkeit zu bestimmen. Die zu untersuchende Substanz wird in Ballons aus glasirtem Porcellan mit langem Hals und von bekanntem Inhalt, welche in eine zur hellen Rothgluth erhitzte Muffel gebracht werden, verdampft. Die Temperatur des Ballons wird durch schwere, gleichzeitig in der Muffel erhitzte Platinalgewichte calorimetrisch bestimmt und das Dampfdichtebestimmungsergebniß durch gleichzeitige Einführung eines zweiten Ballons, der Quecksilber enthält, berichtigt. Die etwa 300 ccm fassenden Porcellanballons empfangen 3 bis 4 g Substanz, werden durch Stöpsel aus gebranntem Thon lose verschlossen und nach und nach in die Muffel eingeführt. Wenn keine Dämpfe mehr entweichen und die Temperatur constant geworden ist, werden die-

(1) Jahresber. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1876 u. 1877, 24. —

(2) Lond. R. Soc. Proc. 23, 426; Ber. 1878, 1196.

selben rasch aus der Muffel genommen und die Temperatur wie angegeben festgestellt. Der im Ballon gebliebene Rückstand wird dann genau analysirt. Von der Zuverlässigkeit des Verfahrens zeugen fünf Bestimmungen der Dichte des Quecksilberdampfs, welche Ergebnisse von 5,77 bis 7,06 lieferten, während sich für  $Hg = 198,8$  die Dichte zu 6,728 berechnet.

L. Troost (1) hat auf die *abnorme Dichte der Dämpfe* bezügliche Untersuchungen der Dampfschichte von *Essigsäure*, *Untersalpetersäure* und *Schwefel* bei niedrigen Drucken angestellt.

| S u b s t a n z        | Temperatur | Druck   | D i c h t e |                           |
|------------------------|------------|---------|-------------|---------------------------|
|                        |            |         | beobachtet  | berechnet                 |
| Essigsäure . . . . .   | 180°       | 59,7 mm | 2,12        | } 2,09<br>für $C_2H_4O_2$ |
| " . . . . .            | "          | 80,6    | 2,10        |                           |
| Untersalpetersäure . . | 27°        | 85      | 1,6         | } 1,59<br>für $NO_2$      |
| " . . . . .            | "          | 16      | 1,59        |                           |
| Schwefel . . . . .     | 440°       | 104     | 6,7         | } 2,2<br>für $S_2$        |
| " . . . . .            | "          | 60      | 6,8         |                           |

T. Carnelley (2) kommt durch die Beobachtung zahlreicher *Schmelzpunkte* nach dem von Ihm (3) beschriebenen Verfahren zu dem Ergebniss, daß in einfachen binären Verbindungen, wenn ein Element das nämliche bleibt, der Schmelzpunkt eine periodische Function des Atomgewichts des andern ist.

E. Sonstadt (4) fand, daß eine wässrige *Essigsäure* von nur 79 Proc. Eisessig beim Abkühlen gegen 0° kein krystallisiertes Hydrat, sondern reine Essigsäure ausscheidet. Demgemäß bildet die feste Essigsäure mit Wasser oder Eis Kältemischungen und wurde mit Eis eine Temperaturerniedrigung von 16° erzielt. Den *Erstarrungspunkt* der reinen Essigsäure giebt Sonstadt zu 17,5°; Rüdorff (5) fand 16,7°.

(1) Compt. rend. 88, 381, 1894. — (2) Chem. Soc. J. 88, 273; im Auss. Chem. News 87, 212. — (3) JB. f. 1876, 80. — (4) Chem. News 87, 199. — (5) JB. f. 1870, 986.

Berthelot (1) hat unter der näher beschriebenen Anwendung des Luftthermometers einige *Schmelzpunkte* beobachtet. *Salpetersäuremonohydrat*  $\text{NO}_3\text{H}$  schmolz bei  $-47^\circ$ , welche Temperatur wahrscheinlich ein wenig zu niedrig ist in Folge der Gegenwart einer Spur Wasser; die Erstarrung wurde durch eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether bewerkstelligt. *Chloroform* schmilzt bei  $-70^\circ$ ; wasserfreies *Chloral* gegen  $-75^\circ$ . Sorgfältig gereinigte krystallisierte *Phosphorsäure*  $\text{PO}_4\text{H}_3$  schmolz bei  $41,75^\circ$ , blieb flüssig bis zu  $38^\circ$  und ließ im Augenblick des Erstarrens das Thermometer auf  $40,5^\circ$  steigen; die geringste Spur von Wasser erniedrigt den Schmelzpunkt.

D. de Lome (2) berichtet, daß ein Gemenge gleicher Gewichte von *Schleibaumwolle* und *Ammoniumnitrat*, welches bei Versuchen von Zédé unter höherem Druck ruhig schmolz, plötzlich mit Feuererscheinung heftig *explodirte* unter so abgeänderten Versuchsumständen, daß nur eine geringe Vermehrung des Drucks erfolgen sollte.

H. C. Jones (3) beschreibt ein neues Verfahren der *Siedepunktsbestimmung*, für welches eine sehr geringe Menge der Substanz, zwei bis drei Tropfen, ausreicht. Eine Glasröhre von 4 mm innerem Durchmesser und 200 mm Länge wird U-förmig gebogen, so daß das eine offene Ende 15 mm über das andere geschlossene hinausragt. Dann werden einige Tropfen in das geschlossene Ende des U-Rohrs eingefüllt, es wird das offene Ende unter die Oberfläche von Quecksilber in einen Tiegel gebracht, der ganze Apparat im Wasser- oder Paraffinbad bis zum Sieden der Substanz erhitzt, wonach die Luft durch den Dampf ausgetrieben wird. Beim Erkalten füllt sich die ganze Tensionsröhre mit Quecksilber und eine Flüssigkeitsblase nimmt die Spitze der Biegung ein. Man läßt die Flüssigkeit beim Umkehren der Tensionsröhre in das geschlossene Ende steigen. Zur Bestimmung des Siedepunkts taucht man die Tensionsröhre

(1) Ann. chim. phys. [5] 11, 441. — (2) Compt. rend. 37, 1005. —

(3) Chem. Soc. J. 33, 175 bis 183; im Ausz. Chem. News 37, 68.

in ein Paraffinbad, so daß das offene Ende frei der Luft ausgesetzt ist. Bei allmählich steigender Temperatur fällt das Quecksilber bei gelindem Anstoßen der Röhre in dem geschlossenen Schenkel bei Annäherung an den Siedepunkt. Steht das Quecksilber in beiden Schenkeln gleich hoch, so verzeichnet man die Temperatur des Bades. Wenn beim nachherigen Rückgang der Temperatur abermals Gleichheit der Quecksilberstände in beiden Schenkeln wiederkehrt, wird wiederum die Temperatur verzeichnet. Das Mittel aus mehreren solcher Beobachtungen giebt die uncorrigirte Siedetemperatur. Die Tensionsröhre kann für künftige Bestätigungsversuche zurückgestellt werden.

T. Carnelley und W. C. Williams (1) führen die angenäherte *Bestimmung hoher Siedepunkte* dadurch aus, daß Sie beobachten, ob in dem Dampf der siedenden Substanz gewisse Salze, welche in Capillarröhrchen enthalten sind, schmelzen oder nicht. Nach solcher Bestimmung schmilzt S bei 446° bis 451°; Anthracen bei 339 bis 359°;  $\text{HgJ}_2$  bei 339 bis 359°;  $\text{AsJ}_3$  bei 394 bis 414°;  $\text{BiCl}_3$  bei 427 bis 439°;  $\text{SbJ}_3$  bei 414 bis 427°;  $\text{ZnBr}_2$  bei 695 bis 699°;  $\text{ZnCl}_2$  bei 708 bis 719°;  $\text{TiCl}_3$  bei 719 bis 731°;  $\text{TiJ}_3$  bei 806 bis 814°; Cd bei 772°.

Berthelot (2) fand vermittle des Luftthermometers den *Siedepunkt der festen Kohlensäure* bei  $-78,2^\circ$ .

A. Ladenburg (3) macht vorläufige Mittheilungen über Bestimmung des *absoluten Siedepunkts*. Dieser wurde gefunden für  $\text{SO}_2$  zu 157 bis 161°, für Chlor zu 148°, für Aether zu 196°.

W. Städel (4) giebt die Regelmäßigkeiten in den *Siedepunkten der gechlorten Aethane* durch folgende Zusammenstellung zur Betrachtung :

|                                 |                                     |           |                                                                |
|---------------------------------|-------------------------------------|-----------|----------------------------------------------------------------|
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ | $\text{CH}_3\text{ClCH}_2\text{Cl}$ | Differenz | } Umwandlung<br>von $\text{CH}_3$<br>in $\text{CH}_2\text{Cl}$ |
| 12°                             | 84°                                 | 72°       |                                                                |
| $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$      | $\text{CH}_3\text{ClCHCl}_2$        |           |                                                                |
| 58°                             | 114°                                | 56°       |                                                                |
| $\text{CH}_2\text{CCl}_3$       | $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2$         |           |                                                                |
| 74°                             | 128°                                | 54°       |                                                                |

(1) Chem. Soc. J. 33, 281; im Auss. Chem. News 33, 212; Dingl. pol. J. 330, 449. — (2) Ann. chim. phys. [5] 14, 442. — (3) Ber. 1878, 821. — (4) Ber. 1878, 746.

|                                             |                                             |                  |                                                                  |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------|------------------------------------------------------------------|
| $\text{CH}_2\text{ClCH}_2$<br>12°           | $\text{CHCl}_2\text{CH}_3$<br>58°           | Differenz<br>46° | } Umwandlung<br>von $\text{CH}_2\text{Cl}$<br>in $\text{CHCl}_2$ |
| $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$<br>34°  | $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$<br>114° | 30°              |                                                                  |
| $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$<br>114°        | $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$<br>147°        | 33°              |                                                                  |
| $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2$<br>128°         | $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2$<br>158°         | 30°              |                                                                  |
| $\text{CHCl}_2\text{CH}_2$<br>58°           | $\text{CCl}_2\text{CH}_3$<br>74°            | Differenz<br>16° | } Umwandlung<br>von $\text{CHCl}_2$<br>in $\text{CCl}_2$         |
| $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$<br>114° | $\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$<br>128°  | 14°              |                                                                  |
| $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$<br>147°        | $\text{CCl}_2\text{CHCl}_2$<br>158°         | 11°              |                                                                  |
| $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2$<br>158°         | $\text{CCl}_2\text{CCl}_2$<br>182°          | 24°              |                                                                  |

Bei den isomeren Verbindungen der vorstehenden Gruppe liegt der Siedepunkt um so höher, je symmetrischer die Chloratome auf die beiden Kohlenstoffatome vertheilt sind. Sonach vermöge der Naumann'sche (1) Versuch der mechanischen Erklärung von Siedepuntsbeziehungen die hier vorliegenden Verhältnisse nicht zu erklären (2). Städel macht weiter auf ähnliche Beziehungen bei den gechlorten Propanen aufmerksam und berührt noch einige andere Regelmäßigkeiten der Siedepuntsänderung mit der Zusammensetzung, wonach Er eingehendere Mittheilungen in Aussicht stellt.

D. Gernez (3) hat das gewöhnlich unregelmäßige *Sieden übereinander geschichteter Flüssigkeiten* in ganz regelmässiger Weise hervorgerufen, indem Er an deren Grenzfläche eine Luftblase brachte. Letztere sättigt sich mit den aus beiden Flüssigkeiten sich entwickelnden Dämpfen, wächst und kann nur so lange im Gleichgewicht bleiben, als ihre elastische Kraft kleiner bleibt, als der Druck, dem sie ausgesetzt ist. Sobald aber die

(1) JB. f. 1874, 15. — (2) Dieß beansprucht der Naumann'sche Versuch auch gar nicht wegen „des störenden Einflusses der verschiedenen Qualität der Atome“, sondern beschränkt sich ausserdem auf solche metamere Verbindungen, „bei welchen die grössere Zahl von bald in einfacher, bald in mehr verzweigter Kette angeordneten Elementatomen eine bedeutendere Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der Massen bei verschiedener Structur gewährleistet“. A. N. — (3) Compt. rend. 88, 472; Ann. Phys. Beibl. 2, 210.

Temperatur so weit gestiegen ist, daß die Summe der **Maximaltensionen** der beiden Dämpfe gleich ist dem auf die Wände der Blase ausgeübten Druck, so mußte die Blase zum Gleichgewicht ein unendliches Volum einnehmen; sie wird also aufsteigen und entweichen. Bleibt dabei immer ein kleines anregendes Gasbläschen an der Grenzfläche, so setzt sich die Blasenbildung fort, d. h. es tritt Sieden ein. Für die Versuche waren die Flüssigkeiten in 2 bis 3 cm weiten Glasröhren in Schichten von einigen Centimetern Höhe enthalten, in welche ein sehr empfindliches Thermometer tauchte. Das Sieden wurde erzeugt durch eine kleine Luftblase, die dadurch erhalten wurde, daß ein Glasrohr 1 bis 2 cm von seinem Ende eingeschnürt und am Ende selbst derart schräg abgeschliffen wurde, daß dasselbe beim Einführen an die Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten halb in die eine und halb in die andere mündete. Bei Versuchen mit Schwefelkohlenstoff und Wasser, Chlorkohlenstoff und Wasser, Benzin und Wasser war bei den beobachteten Siedetemperaturen die Summe der Maximalspannungen der beiden Dämpfe nur zwischen 1 bis 2 mm höher als der herrschende Druck. Dabei trat keine Störung im Verlaufe der Erscheinung ein.

E. Duclaux (1) theilt bezüglich der *Spannkraft der Dämpfe* aus einem *Gemenge zweier Flüssigkeiten*, mögen diese in einander löslich sein oder nicht (2), Resultate in 17 Nummern mit, von welchen einige nachstehend aufgeführt sind: 1) Die wässerigen Lösungen der einatomigen Alkohole folgen bei der Destillation dem Gesetz  $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \frac{a}{a + e}$ , worin  $a$  und  $e$  die Volume von Alkohol und Wasser in der zu erhitzenden Flüssigkeit,  $\alpha$  und  $\varepsilon$  die gleichen Volume in dem Destillat bezeichnen. 2) Der Coëfficient  $m$  wächst mit dem Molekulargewicht des Alkohols. 3) Dieses Gesetz bestätigt sich für die verschiedenen untersuchten Alkohole, bis in dem Destillat ein

(1) Compt. rend. 88, 592. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 59 und diesen JB. S. 39.

Alkohol von constanter oder nahezu constanter Zusammensetzung erscheint. 4) Für die wässerigen Lösungen der Ameisensäure und der Essigsäure gilt bei entsprechender Bezeichnung wie oben das Gesetz  $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \frac{a}{e}$ . 6) Der Coefficient  $m$  wächst ebenfalls von der Ameisensäure zur Essigsäure und weiterhin. 7) Das vorstehende Gesetz unterliegt für verdünnte Lösungen Störungen durch anormale Condensationen, welche so leicht in dem Dampf flüchtiger Säuren stattfinden; für concentrirte Lösungen leidet das Gesetz durch die Bildung von Hydraten, welche denjenigen der Alkohole entsprechen.

Alex. Naumann (1) gründet auf Seine (2) Beobachtungen bei der Destillation mit Wasser nicht mischbarer Flüssigkeiten durch eingeleiteten Wasserdampf zwei *Dampfspannungsbestimmungsverfahren*. Das eine gründet sich auf die Voraussetzung, daß die Spannkraft des Dampfgemenges gleich ist der Summe der Spannkraften der Dampfgemengtheile für sich. Wird die Siedetemperatur  $t$  im Dampfgemenge genau gemessen und corrigirt, ist ferner  $b$  der corrigirte beobachtete Barometerstand und  $p$  die aus Regnault's (3) Bestimmungen zu ersiehende Wasserdampfspannung bei der Siedetemperatur  $t$ , so ergibt sich einfach die Dampfspannung  $P$  des anderen mit dem Wasserdampfdestillirenden Gemengtheils. Es ist nämlich dann  $P = b - p$ . Das andere weitere Verfahren der Dampfspannungsbestimmung setzt die Kenntniß des Molekulargewichts der betreffenden Substanz voraus und beruht auf dem beobachteten Gesetz, wonach

$$\frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}} = \frac{p}{P},$$

worin  $g$  und  $G$  die überdestillirten Gewichtsmengen,  $m$  und  $M$  die Molekulargewichte,  $p$  und  $P$  die Dampfspannungen der beiden Gemengtheile bei der Siedetemperatur  $t$  bezeichnen.

(1) Ber. 1878, 88. — (2) JB. f. 1877, 59 — (3) Mémoires de l'académie 1847, 21, 624 bis 638.



Sonach ist die gesuchte Dampfspannung  $P = \frac{m G p}{M g}$ . Diese Methode giebt noch Dampfspannungswerthe, die bei directer Beobachtung kaum mehr zu messen wären. Ihre Genauigkeit erhellt aus den folgenden Ergebnissen von drei mit *Anthrachinon* ausgeführten Destillationsversuchen. Bei denselben betrug die Siedetemperatur im Mittel  $99,7^{\circ}$  und es gingen auf je 100 g Wasser über an Anthrachinon 0,23 g, 0,18 g, 0,20 g, im Mittel 0,20 g, in Folge einer Dampfspannung  $P$ , die nach obiger Gleichung (da bei  $99,7^{\circ}$  die Wasserdampfspannung  $p = 751,87$  mm beträgt, das Molekulargewicht des Wassers  $m = 18$ , des Anthrachinons  $M = 208$  ist) sich berechnet zu 0,15 mm, 0,12 mm, 0,13 mm, im Mittel zu 0,13 mm. Die nachfolgende Zusammenstellung giebt die gefundenen Dampfspannungen  $P$  für die beigeschriebenen Körper, und zwar je nach dem den aufgeführten Werthen zu Grunde liegenden Bestimmungsverfahren unter Vacuum, unter  $b - p$  und unter  $\frac{m G p}{M g}$ :

| Verbindung          | Temperatur | Vacuum<br>mm | $b - p$<br>mm | $\frac{m G p}{M g}$<br>mm |
|---------------------|------------|--------------|---------------|---------------------------|
| Toluol . . . . .    | 84,8°      | 838          | —             | —                         |
|                     | 84         | —            | 836           | 831                       |
|                     | 78         | 279          | —             | —                         |
|                     | 15         | 81,5         | —             | —                         |
| Nitrobenzol . . . . | 99         | 21           | 19,8          | 19,4                      |
|                     | 12         | 0,5          | —             | —                         |
| Aethylbenzoat . . . | 99,9       | 16,5         | —             | —                         |
|                     | 99,1       | —            | 15,2          | 15,9                      |
|                     | 77,5       | 10,5         | —             | —                         |
|                     | 12         | 0,5          | —             | —                         |
| Naphtalin . . . . . | 100        | 20,5         | —             | —                         |
|                     | 98,8       | —            | 22            | 18,7                      |
| Anthrachinon . . .  | 99,7       | —            | —             | 0,18                      |

E. J. Bevan (1) giebt die Zeichnung eines Apparates für *fractionirte Destillation unter vermindertem Druck*.

(1) Chem. News 37, 188.

C. Tanret (1) hält den beim *Verdunsten* von Aether auf Fliesspapier entstehenden Reif für ein Hydrat des Aethers  $C_4H_{10}O$ ,  $2H_2O$ . — C. Decharme (2) giebt denselben für Eis aus; es müßten denn auch alle anderen flüchtigen Flüssigkeiten, für welche Er (3) die Reifbildung in Folge der vereinigten Wirkungen der Capillarität und Verdunstung beobachtet hatte, dabei Hydrate liefern.

R. Pictet (4) hat in einer Abhandlung über die *Verflüssigung des Sauerstoffs, die Verflüssigung und Erstarrung des Wasserstoffs* und über die Theorien der *Zustandsänderungen* der Körper Seine (5) einschlägigen Untersuchungen ausführlich dargelegt. Das erste Kapitel enthält allgemeine Betrachtungen und insbesondere die theoretischen Anschauungen Pictet's über Zustandsänderungen, das zweite die Beschreibung der Apparate, das dritte berichtet über die Versuche mit Sauerstoff. In dem vierten Kapitel wird die *Dichte des flüssigen Sauerstoffs* berechnet zu 0,9883 oder auch zu 0,9787, und ergibt sich die *Maximalspannung* desselben bei  $-130^\circ$  zu 273 atm und bei  $-140^\circ$  zu 252 atm. Das fünfte Kapitel handelt von der Verflüssigung und Erstarrung des Wasserstoffs. Die Schlüsse des fünften Kapitels sind im Wesentlichen eine Fortsetzung der theoretischen Betrachtungen des ersten. Gegenüber der Behauptung: „jusqu' à présent, on croyait que la pression et la température étaient ainsi liées ensemble que l'on pouvait toujours remplacer l'une par l'autre“, darf der Hinweis auf die Untersuchungen von Andrews (6) über den kritischen Punkt und über den Gaszustand überhaupt hier nicht unterlassen werden.

Dumas (7) hatte dem zur isomorphen Gruppe des Schwefels gehörigen Sauerstoff das gleiche Atomvolum wie ersterem

(1) Compt. rend. 33, 765. — (2) Compt. rend. 33, 1004. — (3) JB. f. 1873, 22. — (4) N. Arch. ph. nat. 31, 16 bis 108; Ann. chim. phys. [5] 13, 145 bis 228; im Ausz. Monit. scientif. [3] 3, 248 bis 262. — (5) JB. f. 1877, 69, 70; dieser Bez. S. 42. — (6) JB. f. 1870, 25 bis 30; f. 1875, 28; f. 1876, 32. — (7) Compt. rend. 33, 37.

zugeschrieben und sonach die *Dichte des flüssigen Sauerstoffs* = 1 vermuthet. R. Pictet (1) findet diese Schlussfolgerung durch die experimentellen Daten Seines (2) Versuchs vollständig bestätigt.

L. Cailletet (3) hat durch Abkühlen mittelst Stickoxydul unter einem Druck von 200 atm, der später bis 255 atm gesteigert wurde, die *Luft* in *flüssiger* Form und dann durch Verdunstung als *Reif* erhalten. — Derselbe (4) beschreibt die gefahrlose Handhabung des durch Zeichnungen veranschaulichten einfachen *Apparats zur Verflüssigung der Gase* (5) unter Voraufschiebung einer kurzen geschichtlichen Einleitung.

R. Pictet (6) hat am 9. Jan. mit dem für die Verflüssigung des Sauerstoffs (7) benutzten Apparat unter Anwendung von Stickoxydul statt Kohlensäure bei einer Temperatur von ungefähr  $-140^{\circ}$  und unter einem Druck von 650 atm den *Wasserstoff verflüssigt* und durch Verdunsten *erstarren* lassen.

A. Winkelmann (8) beginnt Mittheilungen über die *Abweichungen einiger Gase vom Boyle'schen Gesetze* bei  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$ . Er beschreibt zunächst den Apparat und die Versuchsmethode und findet durch Seine Versuche mit *Aethylen*, daß für  $0^{\circ}$  die Interpolationsformel, welche die Abweichung vom Boyle'schen Gesetze erkennen läßt, folgende Gestalt hat, wenn P den Druck des Gases in Metern Quecksilber ausdrückt :

$$\frac{V_0 \cdot 0,76}{V \cdot P} = 1 + 0,008235 (P - 0,76) - 0,0006118 (P - 0,76)^2;$$

daß ferner die Formel für die Abweichung des Aethylens vom Boyle'schen Gesetz bei  $100^{\circ}$  die folgende Gestalt annimmt :

$$\frac{V_0 \cdot 0,76}{V \cdot P} = 1 + 0,004862 (P - 0,76) - 0,001490 (P - 0,76)^2,$$

worin  $V_0$  das Volum des Gases bei dem Drucke 0,76 m Quecksilber, V bei dem Drucke P m bedeutet.

(1) Compt. rend. 88, 37. — (2) JB. f. 1877, 69 und dieser JB. S. 41. — (3) Compt. rend. 88, 97. — (4) Ann. chim. phys. [5] 15, 133 bis 144. — (5) Siehe auch JB. f. 1877, 68, 69. — (6) Compt. rend. 88, 106. — (7) JB. f. 1877, 69. — (8) Ann. Phys. [2] 5, 92 bis 112.

E. H. Amagat (1) giebt folgende vorläufigen Resultate von Versuchen über die *Zusammendrückbarkeit* von, nicht näher bezeichnetem, *Gas* bei hohem Drucke bei einer mittleren Temperatur von  $18,5^{\circ}$  :

| Druckgrenzen in atm        | Werthe von $\frac{pV}{p'V'}$ , bezogen auf $p' = 2 p$ |
|----------------------------|-------------------------------------------------------|
| Zwischen 31,176 und 57,315 | 1,0048                                                |
| 57,315 „ 87,263            | 1,0014                                                |
| 57,315 „ 98,396            | 1,0015                                                |
| 57,315 „ 108,684           | 0,9985.                                               |

Hiernach ändert die Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz gegen 100 atm das Vorzeichen.

J. Clerk Maxwell (2) betrachtet die *Druckdifferenzen* innerhalb verdünnter Gase in Folge von Temperaturungleichheiten mit besonderer Beziehung auf die Crookes'schen (3) Versuche.

P. Schützenberger (4) hat Beobachtungen mitgetheilt über die Abhängigkeit der *Entzündung der Gase* von dem Druck, der Länge der Gassäule, dem Röhrendurchmesser und der Zusammensetzung der Mischung. Das Eudiometer war 50 bis 80 cm lang und ein einziger Funke schlug durch eine Mischung von 9 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Wasserstoff. Jedem Druck entspricht eine Maximallänge der entzündbaren Gassäule, welche mit dem Druck bis zu einer gewissen Grenze wächst und von dieser ab mit zunehmendem Druck wieder abnimmt. Der Einfluss des Durchmessers der Röhren macht sich durch jähe Sprünge bemerkbar. Für Röhren von einem Durchmesser von 0,3 cm bis 1,1 cm ist die Aenderung stetig, geht man von da zu einem Durchmesser von 1,3 cm über, so erfolgt ein Rücksprung zum anfänglichen Werth. Verschiedene Zusammensetzung der Mischung bewirkt ebenfalls sprungweise Aenderungen. Bei Gassäulenlängen, welche der Grenze nahe stehen, hört die Fort-

(1) Compt. rend. 83, 432. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 23, 304. —

(3) JB. f. 1875, 58. — (4) Compt. rend. 86, 598.

pflanzung häufig in der Hälfte oder im Viertel der Funkenbahn auf, oder sie vollzieht sich auch in zwei oder drei auf einander folgenden Zeiträumen.

A. Witz (1) hat die theils durch Berührung theils durch Strahlung erfolgende *Wärmewirkung* von *Wänden* auf eingeschlossene *Gase* untersucht.

F. Guthrie (2) hat den Einfluss der *Temperatur* auf den *Durchgang der Gase durch Capillarröhren* untersucht. Nicht die Ausdehnung der Luft wirkt hemmend auf die rückwärts befindliche Luft, sondern die beobachtete Verzögerung des Ausflusses entstammt allein dem Einfluss der Erwärmung auf die Gasreibung. Die Luftmenge, welche durch eine Capillarröhre geht, ändert sich annähernd im umgekehrten Verhältniss des Quadrats der absoluten Temperatur und im directen des Druckunterschieds an den beiden Enden der Röhre. Doch trifft keine dieser Beziehungen vollständig zu.

L. Meyer (3) hat die Untersuchung der *Transpiration von Dämpfen* begonnen. Mit dem in seinen wesentlichsten Theilen beschriebenen Apparat zeigten die unter verschiedenem Drucke mit *Benzoldampf* angestellten Beobachtungen, daß die für Gase geltenden Gesetze der Abhängigkeit der Transpiration von Druck und Temperatur sich nicht ohne weiteres auf gesättigte Dämpfe übertragen lassen. Für Gase gilt für das in der Zeit  $t$  transpirirende, beim Drucke  $p$  gemessene Volum  $V$  die Gleichung  $V = C \cdot \frac{t}{\eta} \cdot \frac{(p_0^2 - p_a^2)}{p}$ , wo  $C$  eine nur von den Dimensionen der Capillarröhre abhängige Constante,  $p_0$  den Druck am oberen, dem Einströmungsende der Capillare,  $p_a$  den am unteren, am Ausströmungsende derselben herrschenden Druck und endlich  $\eta$  den Reibungscoefficienten bezeichnet. Da  $V \cdot p$  das Maß der transpirirten Masse  $Q$  ist, so hat man für diese Beziehung  $Q = C \cdot \frac{t}{\eta} \cdot (p_0^2 - p_a^2)$ . Versucht man diese

(1) Ann. chim. phys. [5] 11, 488 bis 529. — (2) Phil. Mag. [5] 5, 483 bis 489. — (3) Ber. 1878, 206.

Formel auf das transspirirte Benzol anzuwenden, so findet man, daß für gleiche  $Q$  das Product  $t (p_o^2 - p_u^2)$  mit wachsendem  $p_o$  zunimmt und zwar im Verhältniß der Quadratwurzel aus  $p_o$ , so daß für gleiche transpirirte Quantitäten  $Q$  die GröÙe  $t \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}} = \text{const.}$  ist, d. h. unabhängig vom Drucke

und damit auch von der Temperatur und nur abhängig von den Dimensionen des Capillarrohrs und der Natur des transpirirenden Dampfs. Bei Benutzung eines und desselben Apparats ist sie ein Maß für die Vergleichung der Transspirationsgeschwindigkeit verschiedener Stoffe und damit auch ein Maß für die Dimensionen ihrer Theilchen. Aus der Constanz obiger GröÙe geht ferner hervor, daß der Reibungscoëfficient  $\eta$  des gesättigten Benzoldampfs (und voraussichtlich aller gesättigten Dämpfe) der Quadratwurzel aus der Spannung des Dampfs proportional ist. Bezeichnet man mit  $T$  die Zeit, in welcher das in Grammen gewogene Molekulargewicht  $M$  transpirirt, so hat man für  $Q = M$  und  $t = T$ :  $M = C \cdot T \cdot \frac{p_o^2 - p_u^2}{\sqrt{p_o}}$

und  $T = \frac{M}{C} \cdot \frac{\sqrt{p_o}}{p_o^2 - p_u^2}$ . — L. Meyer giebt schließlich in einer Tafel eine Uebersicht der Ergebnisse Seiner Versuche, aus welchen die aufgeführten Schlüsse gezogen wurden, und bemerkt, daß Er bei den mitgetheilten Beobachtungen nach einander von L. Dorn und von O. Schumann unterstützt worden ist.

Nach Mittheilungen von J. Buchanan (1) ist die Menge der Kohlensäure im Seewasser viel größer als ein gleiches Volum destillirten Wassers unter gleichen Umständen zurtickzuhalten im Stande ist, nämlich im Mittel der ausgeführten Bestimmungen 43,26 mg in 1 l. In der Südpolarsee ist das Wasser reich an Gasen in allen Tiefen; je mehr man sich dem Aequator nähert, um so geringer wird der Gehalt an Gasen in Wasserproben vom Grunde.

(1) Ber. 1878, 410 (Corresp.); Chem. News 37, 88.

S. v. Wroblewski (1) zeigt in einer Untersuchung über die Constante der *Verbreitung der Kohlensäure in reinem Wasser* im Anschluß an Seine (2) früheren Mittheilungen, daß man mit Seiner Methode die Constante  $D$  der Verbreitung der Gase in absorbirenden Substanzen in jeder Flüssigkeit bestimmen kann, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob die störende Wirkung der Schwere eintritt oder nicht.

J. Stefan (3) hat durch eine Arbeit über die *Diffusion der Kohlensäure durch Wasser und Alkohol* hauptsächlich die Methode der Beobachtung und den allgemeinen Charakter des Diffusionsprocesses festgestellt. Bei der Absorption eines Gases durch eine Flüssigkeit sättigt sich zunächst die Oberflächenschicht der Flüssigkeit, welche mit dem freien Gase in unmittelbarer Berührung steht, mit demselben. Diese Schicht giebt von dem absorbirten Gase einen Theil an die nächstfolgende innere Schicht ab, ersetzt aber zugleich diese Abgabe durch eine neue Gasaufnahme, so daß sie immer in gesättigtem Zustande bleibt. Im Innern der Flüssigkeit verbreitet sich das Gas von Schicht zu Schicht von den Orten, wo es in größerer Dichtigkeit vorhanden ist, zu jenen, in welchen es eine kleinere Dichte besitzt. Die Art dieser Verbreitung kann aus der Annahme abgeleitet werden, daß der Diffusionsstrom in jedem Orte innerhalb der Flüssigkeit dem Gefälle (siehe S. 47), welches die Dichte des Gases an diesem Orte besitzt, folgt und seine Stärke diesem Gefälle proportional ist. Der Factor, welcher mit diesem Gefälle multiplicirt die Gasmenge liefert, welche durch die Einheit des Querschnittes in der Zeiteinheit sich bewegt, ist der *Diffusionscoefficient*. Daß das angenommene Diffusionsgesetz, welches den zuerst von A. Fick (4) über die Bewegung eines Salzes durch sein Lösungsmittel entwickelten Anschauungen und Gesetzen entspricht, zur Darstellung der Erscheinungen genügt, läßt sich durch zwei Arten von Versuchen darthun. Die erste

(1) Ann. Phys. [2] 4, 268 bis 277. — (2) JB. f. 1877, 65. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 33, 371 bis 409. — (4) JB. f. 1855, 7.

Art der Versuche besteht darin, daß man Kohlensäure, welche in einem abgeschlossenen Raume unter constantem Drucke und bei gleicher Temperatur erhalten wird, mit der einen Endfläche einer langen Flüssigkeitssäule von constantem Querschnitte in Berührung bringt und die in bestimmten Zeiten von der Flüssigkeit aufgenommenen Gasmengen mißt. Die Beobachtungen ergeben, daß sich diese Gasmengen verhalten wie die Quadratwurzeln aus den vom Beginn des Versuches an gerechneten Zeiten; ein Resultat, zu welchem auch die auf das angenommene Diffusionsgesetz gegründete analytische Behandlung der Aufgabe führt. Die zweite Art der Versuche besteht darin, daß man Kohlensäure von der äußeren Luft durch einen kurzen Flüssigkeitscylinder absperrt. Die Kohlensäure diffundirt durch diesen Cylinder in den äußeren Raum und wenn alle Bedingungen gleich erhalten werden, so tritt ein Beharrungszustand in der Diffusionsbewegung ein, in welchem die in gleichen Zeiten in den freien Raum ausgetretenen Kohlensäuremengen gleich werden. Die in der Zeiteinheit austretende Menge des Gases ist der Länge der Flüssigkeitssäule umgekehrt proportional. Auch dieses Ergebniss stimmt mit dem angenommenen Diffusionsgesetze überein und lehrt, daß in diesem Falle die Dichte des Gases in der Flüssigkeit von ihrer inneren bis zu ihrer äußeren Endfläche gleichförmig abnimmt. Das Gefälle der Dichtigkeit des Gases im Inneren der Flüssigkeit ist constant und erhält man dasselbe, wenn man den Unterschied der Dichten am Anfange und Ende der Flüssigkeitssäule durch die Länge dieser Säule dividirt. Die Absorption der Kohlensäure durch Wasser und Alkohol ist mit einer Zunahme des specifischen Gewichtes dieser Flüssigkeiten verbunden. Obwohl diese Zunahme eine geringe ist, so kann sie doch in jenen Fällen, in welchen in Folge der Gasaufnahme schwerere Flüssigkeitsschichten über leichtere zu liegen kommen, Strömungen verursachen, welche die soeben beschriebenen Gesetzmäßigkeiten der Diffusionsvorgänge ganz stören. Hieran scheitern nach Stefan die jüngst beschriebenen Versuche von Wroblewski (1). Bringt man eine verticale Alkoholsäule

(1) JB. f. 1876, 40; siehe auch diesen JB. S. 46.



in einer mehrere Millimeter weiten Röhre mit Kohlensäure in Berührung, so daß das Gas von oben in die Flüssigkeit eindringt, so ist der Einfluß der Strömung so bedeutend, daß in sechs Minuten ungefähr schon so viel Kohlensäure von der Flüssigkeit aufgenommen wird, wie bei Ausschluß der Strömungen in einem Tage. Der Einfluß der Strömungen wird unmerklich, wenn man zu solchen Versuchen Capillarröhren wählt, deren Durchmesser 1 mm oder weniger beträgt. Der Verlauf der Erscheinungen ist in solchen Röhren von der Größe des Durchmessers nicht abhängig, wie dies bei weiteren Röhren der Fall ist, und bleibt auch derselbe, mag die Kohlensäure in die in einer solchen Röhre befindliche Flüssigkeitssäule von oben nach unten oder in umgekehrter oder in horizontaler Richtung eintreten. Bei beiden Arten der Versuche kann die in die Flüssigkeit eingetretene Gasmenge durch die Verschiebung der Flüssigkeitssäule in der Röhre gemessen werden. Geschieht der Eintritt des Gases in eine lange Flüssigkeitssäule, so ist die Verschiebung derselben in einer vom Beginne des Gaseintritts an gerechneten Zeit  $t$  durch die Formel  $2\alpha \sqrt{\frac{kt}{\pi}}$  bestimmt, worin  $\alpha$

den Absorptions-,  $k$  den Diffusionscoefficienten des Gases und  $\pi$  das Verhältniß des Umfanges zum Durchmesser eines Kreises bedeutet. Diese Formel gilt so lange, als die bis zum andern Ende der Flüssigkeitssäule vorgeschrittene Gasmenge eine verschwindend kleine ist. Eine Wassersäule verschiebt sich in Folge der Aufnahme von Kohlensäure in einem Tage um 1,4, eine Alkoholsäule um 5,8 cm. Diffundirt ein Gas durch eine kürzere Flüssigkeitssäule von der Länge  $l$ , so ist für den Fall des Beharrungszustandes die Verschiebung der Flüssigkeit bestimmt durch die Formel  $\frac{\alpha kt}{l}$ . Eine Wassersäule von 1 cm

Länge verschiebt sich in Folge der Diffusion der Kohlensäure in einem Tage um 1,4, eine gleich lange Alkoholsäule um 8,6 cm. Diffundirt Kohlensäure aus einem Raume durch eine Flüssigkeitssäule in die atmosphärische Luft, so findet gleichzeitig auch eine Diffusion der Luft in entgegengesetzter Richtung statt.

Durch eine Alkoholsäule tritt für ein austretendes Volum Kohlensäure nahe ein Zwanzigstel Luft ein. Besteht die trennende Säule aus Wasser, so ist dies Verhältniß ein viel kleineres und beträgt ungefähr ein Fünftelstel. In gleicher Weise diffundiren Kohlensäure und Luft gegen einander, wenn die erstere in eine mit Luft gesättigte Flüssigkeit eintritt. Bei den beschriebenen Versuchen kommt also die Differenz zweier Diffusionsströme zur Beobachtung und ist darauf bei der Berechnung der Diffusionscoefficienten Rücksicht zu nehmen. Der *Diffusionscoefficient* für Kohlensäure und Wasser ist 1,4, der für Kohlensäure und Alkohol 2,7. Dabei sind Centimeter und Tag als Längen- und Zeiteinheit gewählt. Die angegebenen Werthe gelten für eine Temperatur von 16 bis 17°. Die Diffusion der Gase durch Flüssigkeiten ist eine sehr langsame und ihre Geschwindigkeit von derselben Ordnung wie die Geschwindigkeit, mit welcher sich Salze in ihren Lösungsmitteln verbreiten. Der Diffusionscoefficient der Kohlensäure ist für Wasser sehr nahe dem des Chlorkaliums gleich. Hingegen ist derselbe 8600 mal kleiner als der Diffusionscoefficient, durch welchen die Geschwindigkeit der Verbreitung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft bestimmt ist. Doch gilt dies Verhältniß nur für den speciellen Fall, daß die Diffusion der Kohlensäure und der Luft unter dem gewöhnlichen Luftdrucke stattfindet. Da der Coefficient der Diffusion zweier Gase dem Drucke, unter welchem die diffundirenden Gase stehen, umgekehrt proportional ist und bei sehr großen Drucken gewiss noch in stärkerem Verhältnisse abnimmt, so folgt, daß die große Verschiedenheit der Diffusionsgeschwindigkeiten der freien Gase gegen diejenige der in Flüssigkeiten absorbirten Gase und auch gegen diejenige der Salze immer mehr schwindet, je dichter die diffundirenden Gase werden, und es ist zu erwarten, daß die der dynamischen Theorie der Gase zu Grunde liegenden Vorstellungen auch für den Fall der Bewegung der Gase durch Flüssigkeiten in Anwendung gebracht werden können. Sauerstoff und Stickstoff diffundiren durch Wasser wie durch Alkohol schneller als die Kohlensäure, die größte Diffusionsgeschwindigkeit aber kommt dem Wasserstoff-

gase zu. Die Eigenthümlichkeiten, durch welche die einzelnen Gase in Bezug auf die Größe ihrer Molekularbewegung im freien Zustande charakterisirt sind, bleiben den Gasen auch noch im Inneren der Flüssigkeiten, von welchen sie absorhirt sind. Die Geschwindigkeit der Diffusion eines Gases durch eine Flüssigkeit wird hauptsächlich durch die den diffundirenden Gasmolekülen eigenthümliche Molekularbewegung bestimmt, während von der größeren oder geringeren Absorptionsfähigkeit desselben in jedem gegebenen Falle die Dichte des Diffusionsstromes abhängig ist.

Anlässlich der Naumann'schen (1) neuen Methode der Molekulargewichtsbestimmung klagt Horstmann (2), daß jetzt wie früher Seine (3) Beobachtungen über die Constitution des *Essigsäuredampfes*, wie es scheine, übersehen worden seien. Hiernach weist Alex. Naumann (4) darauf hin, daß Er (5) früher auf solche Horstmann'schen Versuche Bezug genommen habe, welche den Seinigen insofern vergleichbar waren, als sie ebenfalls mit Essigsäuredampf ohne Vermischung mit Luft ausgeführt worden waren, und zwar gehe aus einer besonderen Anmerkung (6) hervor, daß Horstmann mit unreinem Eisessig gearbeitet hatte, für den Er (7) selbst einen Schmelzpunkt von  $14,0^{\circ}$  angiebt statt  $16,7^{\circ}$ , und daß dieser Umstand die Abweichung der Horstmann'schen (8) Ergebnisse von den Naumann'schen (9) genügend erkläre. Auf die Versuche Horstmann's (10) mit Essigsäure im Luftstrom damals Bezug zu nehmen, habe keine Veranlassung vorgelegen, da nicht die Berechtigung ansuerkennen sei, die molekulare Constitution eines mit einer großen Luftmenge gemischten Dampfes gleich zu setzen derjenigen des unvermischten Dampfes. Zudem habe keine Angabe vorgelegen, daß Horstmann im Luftstrom eine

(1) JB. f. 1877, 61. — (2) Ber. 1878, 204. — (3) JB. f. 1870, 61. — (4) Ber. 1878, 429. — (5) JB. f. 1870, 62; ausführl. Ann. Chem. Pharm. 155, 325. — (6) Ann. Chem. Pharm. 155, 328 u. 329. — (7) Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. 3, 61. — (8) JB. f. 1868, 30. — (9) JB. f. 1870, 62. — (10) JB. f. 1870, 61.

andere Essigsäure angewandt habe als die frühere unreine vom Schmelzpunkt  $14,0^{\circ}$  statt  $16,7^{\circ}$ . A. Horstmann (1) hat nun die Versuche über die Dampfdichte des mit Luft vermischten Essigsäuredampfes mit möglichst reiner Essigsäure vom Schmelzpunkt  $16,7^{\circ}$  wiederholt und einen wesentlichen Unterschied gegen früher nicht gefunden, abgesehen davon, daß die neuen Werthe durchschnittlich etwas kleiner sind als die alten. Derselbe teilt aber die Prüfung, ob auch Seine (2) für unvermischten Essigsäuredampf mit unreiner Essigsäure früher erhaltenen Resultate bei Anwendung reiner Essigsäure bestätigt werden würden. Er scheint dies gar nicht vorauszusetzen. Denn Er sucht eine theoretische Erklärung der von den Seinigen abweichenden Naumann'schen (3) Versuchsergebnisse, wonach bekanntlich, wie Naumann zu glauben scheine, die abnorme veränderliche Dampfdichte der Essigsäure nur allein durch Association einer polymeren Verbindung erklärt werden könne. Bezüglich dieses die von Naumann aus Seinen Dampfdichtebestimmungen der Essigsäure gezogenen Schlüsse möglicherweise entstehenden „nur“ ist darauf hinzuweisen, daß der Naumann'sche (4) Satz 4 lautet: „Es ist ferner anzunehmen, daß auch eine mit wachsender mittlerer Entfernung sich vergrößernde Anziehung der Moleküle in Mitwirkung kommt.“ Außerdem hat Naumann die Ausdrucksweise gewählt, daß bei niedrigeren Beobachtungstemperaturen die Zahl der Moleküle, welche gleiche Essigsäuremengen bilden, eine geringere sei. Wenn Horstmann ferner aus der willkürlichen Voraussetzung, daß die Essigsäure polymere Moleküle von doppeltem Molekulargewicht bilde, unwahrscheinliche Schlüsse ableitet und dann rückwärts auf die Nichtexistenz polymerer Moleküle schließt, so ist die Richtigkeit dieser Behauptung kaum weniger erwiesen wie die Richtigkeit der Voraussetzung, daß Essigsäure bilde Moleküle von doppeltem Molekulargewicht.

(1) Ber. 1878, 1287. — (2) JB. f. 1868, 80. — (3) JB. f. 1870, 62. —

(4) Resultat S. 66.

Ueberhaupt sollte Horstmann aus Seinen Versuchen mit Essigsäuredampf, der mit grossen Mengen von Luft vermischt ist, keine Schlüsse ziehen auf die Constitution des unvermischten Essigsäuredampfes. Und wenn L. Troost (1) für die Essigsäure unter sehr geringem (*très-faible*) Druck die normale Dampfdichte beobachtet hat, so hat unterdeß Alex. Naumann (2) gezeigt, daß für die Untersalpetersäure, bei welcher angesichts vielseitiger Beobachtungen (3) Horstmann eine Dissociation wohl nicht in Abrede stellen kann, bei gleicher Temperatur mit abnehmendem Druck eine Zunahme der Zersetzung eintritt. Ja sogar in derselben Mittheilung Troost's (1), welche Horstmann gegen die Dissociation des Essigsäuredampfes anzieht, ist erwähnt, daß der Untersalpetersäuredampf bei 27° unter sehr schwachem Druck 4 Volume einnehme, also die theoretische Dichte von  $\text{NO}_2$ , der vollständig dissociirten Untersalpetersäure  $\text{N}_2\text{O}_4$  zeige. Schon hierdurch allein waren doch Horstmann hinsichtlich der Beweiskraft Seiner Versuche für die Constitution des Essigsäuredampfes an sich unter höherem Druck gewichtige Bedenken recht nahe gelegt.

Auch H. Kopp (4) hat zu A. Naumann's (5) Methode der Molekulargewichtsbestimmung einige Bemerkungen gemacht. Er rechtfertigt es zunächst, daß — wogegen sich Naumann verwahrt hatte — von Horstmann (6) „Dampfdichte“ substituirt worden sei, wo Naumann nur von „Molekulargewicht“ reden zu können glaubte. Dann aber erinnert Er daran, daß bezüglich des *Siedens von Gemengen* schon Wanklyn (7) darauf aufmerksam gemacht habe, daß bei Vernachlässigung der Adhäsion für den Fall, daß eine aus zwei Substanzen nach gleichen Gewichten derselben zusammengesetzte Mischung der Destillation unterworfen werde, die relative übergehende Menge jeder der beiden Substanzen gegeben sein müsse durch das Product aus der Spannkraft ihres Dampfes bei dem Siedepunkt.

(1) Dieser JB. S. 84. — (2) Dieser JB. bei Dissociation. — (3) JB. f. 1867, 177; f. 1868, 78, 177. — (4) Ber. 1878, 689. — (5) JB. f. 1877, 59 bis 61. — (6) Ber. 1878, 204. — (7) Lond. R. Soc. Proc. 1878, 584; Ann. Chem. Pharm. 1878, 328.

der Mischung in ihre Dampfdichte. Eingehender behandle Berthelot (1) die Frage. Ausdrücklich hervorhebend, daß bei wechselseitiger Einwirkung der zwei Substanzen und Bildung einer Mischung der Erfolg etwas abgeändert sei, lege Derselbe dar, daß wenn zwei Substanzen zusammen zur Verflüchtigung gebracht werden, wo der Siedepunkt die Temperatur sein müßte, bei welcher die Summe der Dampftensionen dem Luftdruck das Gleichgewicht hält ( $p + P = b$ ), die zugleich verdampfenden Mengen der beiden Substanzen, ohne daß das Gewichtsverhältniß, in welchem die letzteren vorhanden sind, einen Einfluß ausübt, stehen müssen im Verhältniß der Producte aus den Dampftensionen in die zugehörigen Dampfdichten. Man könnte sagen, daß diese Darlegung dafür genüge, voraussetzen zu lassen, daß sich so, wie dies Naumann gethan, das Dampfdichte- beziehungsweise Molekulargewichtsverhältniß zweier Substanzen, deren Dampftensionen für die Verflüchtigungstemperatur bekannt sind, ableiten lasse, oder das Dampftensionsverhältniß zweier Substanzen, wenn das Dampfdichte- beziehungsweise Molekulargewichtsverhältniß für dieselben bekannt ist (2). Aber man müsse sagen, daß dies nicht vorausgesehen worden sei. Naumann sei von den Resultaten aus, welche ihm Seine Versuche über die Destillation verschiedener mit Wasser nicht mischbarer Substanzen durch eingeleiteten Wasserdampf ergaben, zu der Erkenntniß der hier besprochenen Beziehung gelangt (3).

J. Moser (4) benutzt zur *Bestimmung geringer Dampfspannungen*, insbesondere von *Salzlösungen* bei gewöhnlicher Temperatur, einen Apparat, dem folgendes Princip zu Grunde

(1) Compt. rend. 57, 480; Ann. Chem. Pharm. 129, 821. — (2) Siehe oben JB. S. 89. — (3) H. Kopp weist noch besonders darauf hin, daß im JB. f. 1863, 59 (Berichterstatter: Engelbach) über Wanklyn's Mittheilung berichtet, bezüglich der Berthelot'schen aber in Betreff der allgemeineren Resultate gesagt sei, daß Dieser zu einem völlig gleichlautenden Resultat gekommen sei (was nicht der Fall ist). — (4) Berl. Acad. Ber. 1878, 868 bis 875.

liegt. Zwei U-Röhren, die eine mit Wasser, die andere mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, sind durch ein T-Rohr verbunden, dessen dritter Arm zur Luftpumpe führt. Wären die unverbundenen Enden dieser U-Röhren offen, dann würde der Apparat in bekannter Weise zur Bestimmung der specifischen Gewichte dienen können. Wird indessen das freie Ende jeder der beiden U-Röhren geschlossen, der Apparat evacuiert und ein kleiner Ueberdruck durch Eintritt weniger Luft durch das T-Rohr hergestellt, dann hält der Druck der Flüssigkeitssäule zwischen den Niveaux der Lösung plus der Spannung des Dampfs über der Lösung das Gleichgewicht dem Druck der Flüssigkeitssäule zwischen den Niveaux des Wassers plus der Spannung des Dampfes über reinem Wasser. Somit ist die Verminderung der Spannung des Wasserdampfs über einer Salzlösung gegen die Spannung des Dampfs über reinem Wasser bestimmt. Es wurden folgende Werthe beobachtet :

## Chlorsink.

|                                                  |        |      |      |       |        |
|--------------------------------------------------|--------|------|------|-------|--------|
| g $\text{ZnCl}_2$ auf 100 g $\text{H}_2\text{O}$ | : 25   | 50   | 75   | 100   | 125    |
| mm Wasser Verminderung bei $20,2^\circ$          | : 19,5 | 39,8 | 69,9 | 101,9 | 133,6. |

## Jodcadmium.

|                                       |       |     |     |       |
|---------------------------------------|-------|-----|-----|-------|
| g $\text{CdJ}_2$ auf 100 g Wasser     | : 10  | 20  | 40  | 80    |
| mm Wasser Verminderung bei $30^\circ$ | : 2,6 | 4,0 | 9,7 | 21,0. |

## Zinksulfat.

|                                          |        |       |
|------------------------------------------|--------|-------|
| g $\text{ZnSO}_4$ auf $100^\circ$ Wasser | : 20   | 50    |
| mm Wasser Verminderung bei $30^\circ$    | : 13,4 | 39,9. |

## Kupfersulfat.

|                                       |         |
|---------------------------------------|---------|
| g $\text{CuSO}_4$ auf 100 g Wasser    | : 25    |
| mm Wasser Verminderung bei $30^\circ$ | : 12,0. |

Schließlich erörtert Moser noch die Beziehung zwischen der Dampfspannung, den von Ihm (1) beobachteten elektromotorischen Kräften und der Hittorf'schen Ueberführungszahl im Sinne und der Bezeichnungsweise von Helmholtz (1).

(1) JB. f. 1877, 153.

F. M. Raoult (1) hat *Dampfspannungen* und *Gefrierpunkte* von *Salzlösungen* bestimmt, welche 4,5 g Salz in 100 g Wasser enthalten. Die folgende Tabelle enthält die Gefrierpunkts-erniedrigungen und die Spannungsverminderungen, getheilt durch das Gewicht des in 100 Wasser gelösten Salzes, also bezogen auf einprocentige Lösungen.

| Salz                    | Gefrierpunkts-erniedrigung | Dampfspannungs-verminderung |
|-------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Quecksilberchlorid      | 0,048                      | 0,058 . 7,6                 |
| Quecksilbercyanid       | 0,059                      | 0,087 . 7,6                 |
| Bleinitrat              | 0,104                      | 0,110 . 7,6                 |
| Baryumnitrat            | 0,145                      | 0,137 . 7,6                 |
| Silbernitrat            | 0,145                      | 0,160 . 7,6                 |
| Roths Kaliumprussiat    | 0,146                      | 0,165 . 7,6                 |
| Neutrales Kaliumchromat | 0,200                      | 0,218 . 7,6                 |
| Kaliumsulfat            | 0,210                      | 0,201 . 7,6                 |
| Kaliumjodid             | 0,215                      | 0,225 . 7,6                 |
| Kaliumchlorat           | 0,215                      | 0,240 . 7,6                 |
| Kaliumnitrat            | 0,245                      | 0,280 . 7,6                 |
| Ammoniumsulfat          | 0,278                      | 0,280 . 7,6                 |
| Kaliumbromid            | 0,295                      | 0,310 . 7,6                 |
| Natriumnitrat           | 0,347                      | 0,380 . 7,6                 |
| Ammoniumnitrat          | 0,378                      | 0,361 . 7,6                 |
| Kaliumchlorid           | 0,446                      | 0,450 . 7,6                 |
| Natriumchlorid          | 0,600                      | 0,604 . 7,6                 |
| Ammoniumchlorid         | 0,689                      | 0,565 . 7,6.                |

Fr. Guthrie (2) giebt weitere (3) Beispiele von *Kryo-hydraten* und *Kryogenen*.

| Substanz              | Niederste Tem-peratur des Kryogens | Erstarrungstem-peratur des Kryohydrats | Wasser-moleküle des Kryohydrats |
|-----------------------|------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------|
| Baryumhydrat . . .    | — 0,5°                             | — 0,5°                                 | 565                             |
| Strontiumhydrat . . . | — 0,09°                            | — 0,1°                                 | 1463                            |
| Calciumhydrat . . .   | — 0,18°                            | — 0,15°                                | 1116                            |
| Kali . . . . .        | — 19,3°                            | —                                      | —                               |
| $K_2MnO_4$            |                                    |                                        |                                 |
| Kaliumpermanganat . . | — 0,52°                            | — 0,57°                                | 608,8                           |

(1) Compt. rend. 87, 167. — (2) Phil. Mag. [5] 8, 35 bis 44. —

(3) JB. f. 1876, 46; f. 1875, 66, 67; f. 1874, 41.



| Substanz                                                | Niederste Temperatur des Kryogens | Erstarrungstemperatur des Kryohydrats | Wassermoleküle des Kryohydrats |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| Bleiacetat . .                                          | — 1,7°                            | — 1,4°                                | 82,8                           |
| ZnSO <sub>4</sub> }<br>K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> } | — 1,01°                           | — 1,25°                               | 167,4                          |
| K <sub>4</sub> FeCy <sub>6</sub>                        |                                   |                                       |                                |
| Kaliumferrocyanid . .                                   | — 1,61°                           | — 1,7°                                | 151,6                          |
| Kaliumferricyanid . .                                   | — 3,9°                            | — 3,9°                                | —                              |
| Harnstoffnitrat . .                                     | — 4,5°                            | — 4°                                  | 72,8                           |
| Kaliumoxalat . .                                        | — 6,2°                            | — 6,3°                                | 17,8                           |
| Fluornatrium . .                                        | — 8,2°                            | — 5,6°                                | —                              |
| Quecksilbercyanid . .                                   | — 0,6°                            | — 0,45°                               | 174                            |
| Zinkacetat . .                                          | —                                 | — 5,9°                                | —                              |
| Kaliumcyanid . .                                        | — 21,1°                           | — 33°                                 | —                              |
| Natriumoxalat . .                                       | —                                 | — 1,7°                                | —                              |
| Cadmiumchlorid . .                                      | — 8,8°                            | —                                     | —                              |
| Nickelchlorid . .                                       | — 10,35°                          | —                                     | —                              |
| Natriumcitrat . .                                       | — 11,8°                           | —                                     | —                              |
| Calciumacetat . .                                       | — 11,8°                           | —                                     | —                              |
| Kobaltchlorid . .                                       | — 15,85°                          | —                                     | —                              |
| Manganchlorid . .                                       | — 28,0°                           | — 40°                                 | —                              |
| Natriumformat . .                                       | — 14,8°                           | —                                     | —                              |
| Gerbsäure . .                                           | — 1,5°                            | —                                     | —                              |
| Schweflige Säure . .                                    | —                                 | — 1,5°                                | —                              |
| Borsäure . .                                            | — 1,5°                            | — 0,7°                                | —                              |
| Arsensäure . .                                          | — 0,8°                            | — 0,5°                                | —                              |

Versuchsergebnisse bezüglich der Ausscheidung aus verschiedenen concentrirten Lösungen von *unterschwefligsaurem Natron* und von *Citronensäure* geben die nachfolgenden Tabellen :

| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>Gew.-Proc. | Entstehungstemperatur<br>des festen Körpers | Beschaffenheit |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------|
| 1                                                           | — 0,1°                                      | Eis            |
| 2                                                           | — 0,4                                       | "              |
| 3                                                           | — 0,65                                      | "              |
| 5                                                           | — 1,2                                       | "              |
| 6                                                           | — 1,5                                       | "              |
| 10                                                          | — 2,5                                       | "              |
| 15                                                          | — 3,9                                       | "              |
| 20                                                          | — 5,45                                      | "              |
| 30                                                          | — 9,5 bis — 11,0                            | "              |
| 30                                                          | — 11                                        | Kryohydrat.    |

| Wasserfreie<br>Citronensäure | Entsehungstemperatur | Beschaffenheit<br>des festen Körpers                                                           |
|------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 10                           | — 1,1                | Eis                                                                                            |
| 20                           | — 2,8                | "                                                                                              |
| 30                           | — 5                  | "                                                                                              |
| 40                           | — 8,5                | "                                                                                              |
| 42,62                        | — 9,2                | Kryohydrate                                                                                    |
| 45                           | — 11,8               | Bei diesen Temperaturen mag gewöhnliches Hydrat, Subkryohydrat oder sogar Eis gebildet werden. |
| 45,93                        | — 11,7               |                                                                                                |
| 47,06                        | — 12,2               |                                                                                                |
| 50,7                         | — 13,7               |                                                                                                |
| 51,5                         | — 15                 |                                                                                                |

Fr. Guthrie (1) hat im Anschluß an Seine (2) Versuche über Kryohydrate auch die *Scheidung des Wassers von krystallisierten Körpern* durch einen trockenen Luftstrom untersucht, insbesondere für das *Chlorbaryumhydrat*  $\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ . Von letzterem wird bei gewöhnlichem Barometerstand in einem Strom trockener und kohlensäurefreier Luft ein Wassermolekül bei allen Temperaturen oberhalb  $25^\circ$  entfernt, das andere bei allen Temperaturen oberhalb  $60^\circ$ . Guthrie theilt ferner einige Beobachtungen mit bezüglich des *Einflusses von Glycerin auf die Farbe einiger Salze*. Wasserfreies Kupfersulfat löst sich in Glycerin mit hellamaragdgrüner Farbe, Chlorkobalt giebt ein schönes Carmin u. s. w.

Ch. Tomlinson (3) giebt weitere (4) Beobachtungen bezüglich der Abhängigkeit der *Krystallisation übersättigter Lösungen*, insbesondere von Natriumsulfat, von der Windrichtung und der Witterung überhaupt. In der Absicht, zu erforschen, warum Oele (wie Terpentin, Lavendelöl, Paraffinöl) in oxydirtem Zustand als nuclei (5) wirken und in reinem Zustand nicht, beobachtete Derselbe (6), daß frisch destillirtes Cajuputöl gegen eine übersättigte Natriumsulfatlösung inactiv war, nach dem Schütteln mit Ozon aber activ. Wenn frisch dargestellte Holzkohle inactiv ist, durch Liegen an der Luft aber

(1) Phil. Mag. [5] ③, 105 bis 115. — (2) Dieser JB. S. 55. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 27, 121 bis 125. — (4) JB. f. 1877, 80. — (5) JB. f. 1870, 44. — (6) Lond. R. Soc. Proc. 27, 290.

Activität erlangt, so hängt letztere von der Beschaffenheit der in den Poren enthaltenen Luft ab.

Ch. Tomlinson (1) zieht aus Versuchen über den Einfluß der *Gefäßwände* auf die Erhaltung des Zustandes der *Uebersättigung* den Schluß, daß die Uebersättigung durch die Adhäsion der Lösung an die Gefäßwände Bestand hat, verbunden mit der Spannung der Oberfläche. Wird irgendwie ein Theil der Lösung von dem Zusammenhang mit den Gefäßwänden abgesondert, so entsteht plötzliche Krystallisation.

D. Gernez (2) hat in einer besonderen Monographie die *allgemeinen Eigenschaften übersättigter Lösungen* abgehandelt. Seine und Anderer einschlägige Untersuchungen sind ihrer Zeit in diesen Berichten besprochen worden.

E. Bourgoïn (3) hat die *Löslichkeit einiger organischen Säuren in Alkohol und Aether* bei 15° bestimmt durch Titiren mit Barytwasser. Die Tabelle giebt die von 100 Gew.-Thl. des Lösungsmittels aufgenommenen Mengen.

| Säuren         | Aether | Absoluter Alkohol | Alkohol von 90 Grad |
|----------------|--------|-------------------|---------------------|
| Oxalsäure      | 1,266  | 23,78             | 14,70               |
| Bernsteinsäure | 1,365  | 7,51              | 12,59               |
| Weinsäure      | 0,400  | 25,604            | 41,185              |
| Citronensäure  | 2,36   | 75,90             | 52,85               |
| Gallussäure    | 2,56   | 38,79             | 28,81               |
| Benzoesäure    | 31,85  | 46,68             | 41,62               |
| Salicylsäure   | 50,47  | 49,68             | 42,09               |
| Phthalsäure    | 0,684  | 10,08             | 11,70.              |

E. Bourgoïn (4) hat die *Löslichkeit von Salicylsäure* und von *Benzoesäure* zwischen 0° und 75° in Wasser durch Titiren mit Barytwasser ermittelt. Die aus den Bestimmungen construirten Löslichkeitscurven ergaben von 5 zu 5° folgende Mengen (g) der Säuren in 1 l Wasser :

(1) Lond. R. Soc. Proc. 23, 189 bis 195. — (2) Ann. de l'Éc. Normale [3] 3, 9 bis 72. — (3) Ann. chim. phys. [5] 12, 400; Bull. soc. chim. [2] 29, 242. — (4) Ann. chim. phys [5] 15, 161 bis 172; Compt. rend. 27, 62.

| Temperatur | Salicylsäure | Benzoesäure |
|------------|--------------|-------------|
| 0°         | 1,50         | 1,70        |
| 5          | 1,65         | 1,85        |
| 10         | 1,90         | 2,10        |
| 15         | 2,25         | 2,45        |
| 20         | 2,70         | 2,90        |
| 25         | 3,25         | 3,45        |
| 30         | 3,90         | 4,10        |
| 35         | 4,65         | 4,80        |
| 40         | 5,55         | 5,55        |
| 45         | 6,65         | 6,50        |
| 50         | 8            | 7,75        |
| 55         | 9,80         | 9,40        |
| 60         | 12,25        | 11,55       |
| 65         | 15,55        | 14,80       |
| 70         | 19,90        | 17,75       |
| 75         | 25,50        | 22.         |

H. Ost (1) hat die *Löslichkeit der drei Oxybenzoesäuren und der Benzoesäure in Wasser* untersucht. Alle vier Säuren, am auffallendsten die Salicylsäure, gebrauchen zum vollständigen Auskrystallisiren aus verdünnten Lösungen viel längere Zeit als aus concentrirten. Aus verdünnten Lösungen, z. B. aus solchen, welche 1 Thl. Säure auf 400 Thl. Wasser enthalten, krystallisirt die Salicylsäure bei 0° nur äusserst langsam; sie hat, auch nachdem schon Krystallisation eingetreten ist, grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, so dass nach 14 Tagen der Gehalt der Lösung immer noch abnimmt. Lösungen von 1 : 600 und schwächere krystallisiren bei 0° überhaupt nicht mehr, dagegen ist bei heiss bereiteten Lösungen von 1 : 50 oder 1 : 100 schon nach 24stündigem Stehen im Eis die Salicylsäure soweit auskrystallisirt, dass nahezu das richtige Löslichkeitsverhältniss von etwa 1 : 1000 erreicht ist. Es macht sich also ein entschiedener Einfluss der Masse des ausgeschiedenen festen Körpers auf das gelöst Bleibende geltend. Andere Substanzen, z. B. chlors. Kali, salpeters. Kali und Kochsalz krystallisiren

(1) J. pr. Chem. [2] 11, 228.

auch bei Anwendung verdünnter Lösungen beim ruhigen Stehen rasch und vollständig aus; nur wenn die Krystallausscheidung eine sehr geringe ist, zeigen sich auch bei diesen anorganischen Salzen Spuren von Uebersättigung. Die richtigen Löslichkeitsverhältnisse sind bei 0° für

Salicylsäure (1) . . . 1 : 1060 bis 1 : 1100

Benzoesäure (1) . . . 1 : 640

Paraoxybenzoesäure . 1 : 580

Oxybenzoesäure . . 1 : 265.

J. M. Eder (1) hat die *Löslichkeitsverhältnisse von Silbersalzen*, insbesondere die Löslichkeit des *Silbernitrats* in Alkohol untersucht.

Bei 15° lösen 100 Gew.-Thl. Weingeist :

|                 |     |      |      |      |      |      |      |     |                       |
|-----------------|-----|------|------|------|------|------|------|-----|-----------------------|
| von             | 95  | 80   | 70   | 60   | 50   | 40   | 30   | 20  | 10 Vol.-Proc. Alkohol |
| an Silbernitrat | 8,8 | 10,8 | 22,1 | 80,5 | 85,8 | 56,4 | 78,7 | 107 | 158 Gew.-Thl.         |

Bei 50° lösen 100 Gew.-Thl. Weingeist :

|                 |     |      |      |     |                    |
|-----------------|-----|------|------|-----|--------------------|
| von             | 95  | 60   | 40   | 20  | Vol.-Proc. Alkohol |
| an Silbernitrat | 7,8 | 58,1 | 98,8 | 214 | Gew.-Thl.          |

Bei 75° lösen 100 Gew.-Thl. Weingeist :

|                 |      |      |      |     |                       |
|-----------------|------|------|------|-----|-----------------------|
| von             | 95   | 80   | 60   | 40  | 20 Vol.-Proc. Alkohol |
| an Silbernitrat | 18,8 | 42,0 | 89,0 | 160 | 840 Gew.-Thl.         |

Die Löslichkeit steigt also mit dem Wassergehalt des Alkohols und mit dessen Temperatur. Aus warmem Alkohol krystallisirt das Silbernitrat beim Erkalten leicht in schönen dünnen Tafeln. — In reinem Aether, sowie in mit Wasser gesättigtem ist das Silbernitrat nur in Spuren löslich. Ein Alkoholgehalt des Aethers steigert das Lösungsvermögen wesentlich. 100 Gew.-Thl. eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol von 95 Vol.-Proc. mit 1 Vol. reinen Aethers lösen bei 15° 1,6 Gew.-Thl. Silbernitrat auf; 100 Gew.-Thl. eines Gemisches von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Aether lösen 2,8 Gew.-Thl. Silbernitrat. 100 Gew.-Thl. Wasser, welches mit Aether gesättigt ist, vermögen bei 15° 88,4 Thl. Silbernitrat aufzulösen. — Von Silber-

(1) Vgl. diesen JB. S. 59. — (2) J. pr. Chem. [2] 11, 44.

sulfat werden 0,58 Gew.-Thl. aufgenommen vom 100 Gew.-Thl. Wasser von 18°. Die Gegenwart von Alkalisulfaten bewirkt nur eine sehr geringe Erhöhung dieser Löslichkeit, am günstigsten wirkt Ammonsulfat, dessen 15 procentige Lösung 0,85 Gew.-Thl. Silbersulfat bei 18° in 100 Gew.-Thl. aufnahm.

A. Lamy (1) hat die *Löslichkeit des Kalks* in Wasser bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Zahlen der nachstehenden Tabelle geben die Mengen an wasserfreiem Kalk, welche in 1000 g der Lösung enthalten sind. Die ursprünglich veränderliche Löslichkeit der verschiedenen, mehr oder weniger stark und lang erhitzten Proben strebt nach einer Grenze, welche in drei bis sechs Monaten erreicht wird. Wie verschieden aber auch die Löslichkeit des Kalks und deren Aenderung je nach Ursprung, Beschaffenheit u. s. w. sein mag, sie zeigt zwischen 15° und 45° die Besonderheit einer Einbiegung der Löslichkeitscurve nach oben, wenn man die Temperaturen als Abscissen und die zugehörigen Löslichkeiten als Ordinaten aufträgt. Dabei zeigt das oberhalb 60° auskrystallisirende Hydrat die gleiche chemische Zusammensetzung ( $\text{CaO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), Krystallform und Dichte, wie das bei gewöhnlicher Temperatur entstandene Hydrat.

| Temperatur | Kalk aus Nitrat<br>durch Fällung<br>mit Ammonium-<br>carbonat | Kalk<br>aus<br>Marmor | Kalk, entwässert<br>oder der Roth-<br>gluth ausgesetzt |
|------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------|
| 0°         | 1,362                                                         | 1,381                 | 1,430                                                  |
| 10         | 1,311                                                         | 1,342                 | 1,384                                                  |
| 15         | 1,277                                                         | 1,299                 | 1,348                                                  |
| 30         | 1,142                                                         | 1,162                 | 1,195                                                  |
| 45         | 0,996                                                         | 1,005                 | 1,023                                                  |
| 60         | 0,844                                                         | 0,868                 | 0,885                                                  |
| 100        | 0,562                                                         | 0,576                 | 0,584.                                                 |

A. Kossel (2) verzeichnet in einer noch fortzusetzenden Abhandlung über die chemischen Wirkungen der *Diffusion* zu-

(1) Compt. rend. 88, 388; Ann. chim. phys. [5] 11, 145. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 158 bis 176.

nächst diejenigen Fälle, welche Er in der Literatur angegeben fand. Die beobachteten Vorgänge finden eine befriedigende Erklärung durch die Resultate über die chemischen Wirkungen des Wassers und über die Constitution wässeriger Salzlösungen. Da die Zersetzungsproducte der Salze durch das Lösungswasser ein Diffusionsvermögen haben, welches mehr oder weniger von dem des ursprünglichen Salzes verschieden ist, so muß die Zusammensetzung des Diffusats einer solchen Lösung von der ursprünglichen Lösung abweichen. Eine *Eisenchloridlösung*, für welche durch Krecke (1) und durch G. Wiedemann (2) eine theilweise Zersetzung nachgewiesen ist, wurde der Dialyse durch Pergamentpapier gegen 1 l Wasser unterworfen. Es diffundirte mehr Salzsäure, als dem diffundirten Eisenoxyd äquivalent ist. Bei Lösungen von *Chlormagnesium* diffundirt die Basis schneller. Bei *Brechweinstein* geht das Kalium schneller als das Antimon in die Außenflüssigkeit über. *Jodlithium* wurde durch Dialyse nicht zersetzt. Die Verbindung von *Pepton* mit *Chlorcalcium* ergab eine Abnahme des Calciums im Dialysator. Bestiglich der Verbindung von *Syntoxin* mit *Quecksilberchlorid* konnte die Einwirkung des Wassers zunächst noch nicht als zersetzende gelten; weitere Versuche zeigten aber, daß das Wasser und demgemäß auch die Dialyse eine zersetzende Wirkung auf das Quecksilberchlorid-Eiweiß ausüben, indem sie demselben Salzsäure und Quecksilberoxyd entziehen. Hinsichtlich der im Blutserum enthaltenen Verbindung von *Eiweiß* mit *kohlensaurem Natron* wurde Pferdeblutserum mehrere Tage der Dialyse unterworfen; dabei zeigte sich die Menge des dialysirten Albumins nicht äquivalent der Menge des dialysirten kohlensauren Natrons, wonach auch die Verbindung des Albumins mit kohlensaurem Natron durch Dialyse zerlegt wird.

R. Rother (3) weist darauf hin, daß sich die *Dialyse* auch zur *Concentration* verdünnter Lösungen benutzen lasse, wenn

(1) JB. f. 1871, 511. — (2) JB. f. 1874, 100; auch dieser JB. bei Dissociation. — (3) Pharm. J. Trans. [8] 7, 676.

die Anwendung von Wärme vermieden werden muss. Wenn z. B. der Dialysator mit einer concentrirten Lösung einer Colloidsubstanz in eine verdünnte Lösung eines Krystalloids eingetaucht wird, so geht das überschüssige Wasser des letzteren mehr oder weniger rasch in den Dialysator und hinterlässt eine insofern concentrirte Lösung des Krystalleids.

P. M. Heringa (1) erörtert die Unvollkommenheit der gegenwärtigen Theorien der Capillarerscheinungen von Laplace, Gauss und Poisson.

W. C. Unwin (2) theilt Versuche mit über den Ausfluss aus Wasser aus Oeffnungen bei verschiedenen Temperaturen.

W. Spring (3) macht eine vorläufige Mittheilung über die *Vereinigung des feinen Pulvers fester Körper durch Druck*. Den verfügbaren Druck vermittelte der angewandten Vorrichtung schätzte Derselbe auf 20000 atm. Kaliumnitrat und Natriumnitrat bildeten nach dem Zusammendrücken in ihrer Masse gleichartige, durchscheinende harte Blöcke. Pappelholzsägemehl bildete ebenfalls einen Block von grösserer Härte als das ursprüngliche Holz, aber schieferähnlich und leichter trennbar senkrecht zur Richtung des Drucks. Trockenes Kreidepulver lieferte eine zerbrechliche zusammenhängende Masse, mit der man schreiben konnte. Spring hebt die geologische und die technische Bedeutung des beobachteten Verhaltens hervor.

#### Thermochemische Untersuchungen.

J. P. Joule (4) hat das *mechanische Aequivalent der Wärme* durch größere Genauigkeit seiner (5) Versuche über Reibung in Wasser nach einer kurzen Notiz jetzt gefunden zu 772,55 foot-pounds, bezogen auf die Seehöhe in der Breite von Green-

(1) Arch. néerland. 23, 1 bis 84. — (2) Phil. Mag. [5] 3, 281. —

(3) Bull. de l'Acad. royale de Belgique [2] 45, no 6, juin 1878. — (4) Lond. R. Soc. Proc. 27, 38. — (5) JB. f. 1860, 86.



wich, wenn als Wärmeeinheit diejenige Wärme genommen wird, welche 1 pound im Vacuum gewogenes Wasser von 60° auf 61° bringt.

J. Loschmidt (1) setzt Seine (2) Erörterungen bezüglich des *Wärmegleichgewichts* eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft fort.

L. Boltzmann (3) hat in einer Abhandlung über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der *mechanischen Wärmetheorie* und der *Wahrscheinlichkeitsrechnung*, respective den Sätzen über Wärmegleichgewicht, das Problem, die Wahrscheinlichkeit eines gewissen Zustandes eines Körpers zu finden und dessen Beziehung zum zweiten Hauptsatze eingehend discutirt. Dabei ist der Begriff „Zustand des Körpers“ in der weitesten Bedeutung des Wortes aufzufassen. Es ist darunter der Inbegriff der Werthe aller jener Variablen zu verstehen, durch welche die Position, Geschwindigkeitsgröße und Geschwindigkeitsrichtung jedes Atoms des Körpers bestimmt wird. Derselbe (4) entwickelt noch einige neue auf dieses Problem bezügliche Sätze.

S. T. Preston (5) hat ein Verfahren angegeben, mittelst dessen man *durch Diffusion von Gasen mechanische Arbeit gewinnen* kann. Er denkt sich einen Cylinder, welcher durch einen beweglichen Stempel in zwei Abtheilungen getheilt wird. Der Stempel soll aus einem porösen Stoffe, wie etwa Pfeifenthon oder Graphit, bestehen. In den beiden Abtheilungen des Cylinders sollen sich zwei verschiedene Gase befinden, z. B. Sauerstoff und Wasserstoff. Wenn nun beide Gase anfangs gleichen Druck haben, so dringt der Wasserstoff durch den porösen Stempel schneller hindurch als der Sauerstoff. Dadurch entsteht eine Druckverminderung an der Wasserstoffseite und eine Druckvermehrung an der Sauerstoffseite, so daß der Stempel mit einer gewissen

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 70, 209 bis 220. — (2) JB. f. 1876, 68. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 70, 373; im Ausg. Phil. Mag. [5] 6, 286. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 70, 1 bis 46. — (5) Nature, Nov. 8, 1877, p. 31 and Jan. 10, 1878, p. 202.

Kraft in Bewegung gesetzt und eine mechanische Arbeit geleistet werden kann, welche sich äußerlich nutzbar machen läßt. Zugleich wird bei der Bewegung des Stempels das Gas an der Seite, wo es sich ausdehnt, kälter und an der Seite, wo es zusammengedrückt wird, wärmer; somit geht Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper über. Diese beiden Umstände nun hatte Preston als dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie widersprechend betrachtet. — Dem gegenüber hat nun R. Clausius (1) darauf hingewiesen, daß nur dann ein Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie bestehen würde, wenn die Verwandlung von Wärme in Arbeit und der Wärmeübergang aus dem kälteren in den wärmeren Körper so stattgefunden hätte, daß dabei der veränderliche Stoff am Schlusse der Operation sich wieder in seinem ursprünglichen Zustande befände und daß man es daher mit einem Kreisprocesse zu thun hätte. Die beiden Gase aber sind am Anfange ungemischt und am Schlusse gemischt. Da die Gase durch die Molekularbewegung, welche wir Wärme nennen, sich um so schneller zu mischen suchen, je höher die Temperatur ist, so hat man es hier mit einer Wirkung der Wärme zu thun, welche der Ausdehnung eines Gases durch die Wärme zu vergleichen ist, und man hat daher den gemischten Gasen eine größere Disgregation zuzuschreiben als den ungemischten. Da nun die Vermehrung der Disgregation eine positive Verwandlung ist, so kann sie die Verwandlung aus Wärme in Arbeit und den Uebergang von Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper, welche beide negative Verwandlungen sind, compensiren. — Hiernach stimmt Preston (2) der Auffassung von Clausius zu.

C. Puschl (3) giebt die Grundzüge einer *aktinischen Wärmetheorie*. Die kinetische Theorie nehme auf die feststehende Thatsache keine Rücksicht, daß ein warmer Körper nicht bloß

(1) Ann. Phys. [2] 4, 341; Phil. Mag. [5] 3, 287. — (2) Nature, May 28, 1878, p. 92; Phil. Mag. [5] 3, 400. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 87, 471 bis 500.

durch Berührung mit kälteren Körpern, sondern auch durch Ausstrahlung mit beträchtlicher Geschwindigkeit Wärme verlieren könne; sie sei durchaus unvernünftig, eine rasche Vernichtung oder Erzeugung von Atomgeschwindigkeiten durch bloße Erzeugung oder Vernichtung von Aetherwellen irgendwie verständlich zu machen und versuche es auch nicht. Nach der von Puschl angeregten aktinischen Theorie dagegen besteht ein wesentlicher Theil von der Wärme jedes Körpers in strahlender, zwischen seinen Atomen diffundirter Wärme, somit in lebendiger Kraft des dazwischen vorhandenen Aethers. Durch die so angesammelte Strahlenmenge in intensivste Vibration versetzt, übt dieses Medium auf die in ihm schwebenden Atome durch die bezüglichlichen Bestrahlungsdifferenzen, d. h. durch die auf entgegengesetzten Seiten der einander bestrahlenden opaken Atome durchschnittlich obwaltende und mit deren Stellungen wechselnde Ungleichheit seiner Elasticitätskräfte, verhältnißgemäß intensive bewegende Kräfte aus, durch welche dieselben je nach ihren momentanen Stellungen abwechselnd verzögert und beschleunigt, also ihre lebendigen Kräfte in dem entsprechenden Betrage auf Erzeugung von Aetherwellen verwendet und unter Verbrauch von solchen wieder ersetzt werden. Die auf solche Weise durch seine Strahlenwärme in Gang erhaltene Bewegung der Atome eines Körpers begründet zugleich durch ihre Fortpflanzung in dessen Masse sein thermisches Leitungsvermögen, auf welches die Diffusion der Strahlenwärme, wegen der auch die enorme Concentration derselben bedingenden außerordentlichen Kleinheit ihrer mittleren Weglänge nur sehr langsam vor sich gehend, für gewöhnlich keinen erkennbaren Einfluß zu haben scheint. Abgesehen von der Bewegung, welche nach dem Gesagten die Atome als Ganze besitzen, kann die nur annäherungsweise als absolut starr zu betrachtende Substanz derselben sich bei den obwaltenden Störungen in einem gewissen Erregungszustande befinden und dadurch ihrerseits minimale, durch Diffusion zwischen den Atomen sich ansammelnde Aetherwellen erregen, deren spectrale Zusammensetzung

für die innere Structur der Atome charakteristisch und mit ihr veränderlich ist.

E. J. Mills (1) giebt einige Notizen über die allgemeinen Aenderungen des *Nullpunkts der Thermometer* durch Erhöhung der Temperatur und des Drucks, neben welchen aber jedes einzelne Thermometer noch seine besonderen Eigenthümlichkeiten zeige. Zur Erreichung einer größeren Zahl *fester Temperaturpunkte* empfiehlt er die Bestimmung der Schmelzpunkte sehr reiner Substanzen.

J. M. Crafts (2) beschreibt und veranschaulicht durch Abbildungen eine neue Form des *Luftthermometers*, insbesondere zur *Bestimmung hoher Siedepunkte*, von welchen Er folgende beobachtet hat :

| Substanz                                                         | Siedepunkt |              | Bemer-           |            |              |  |
|------------------------------------------------------------------|------------|--------------|------------------|------------|--------------|--|
| Reines Anthracen                                                 | 755 mm     | 14 bis 15°   | unter d. Siedep. | d. Quecks. | kungen       |  |
| Anthrachinon . .                                                 | 758,5      | 17,2 bis 18° | über             | " " " "    | —            |  |
| Phenylacetylen<br>$\text{H}_2\text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$ | —          | 17 bis 21°   | unter            | " " " "    | ersetzt sich |  |
| Diphenyldisulfid<br>$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2$         | 765        | 8 bis 9°     | über             | " " " "    | Schmelzp.    |  |
|                                                                  |            |              |                  |            | 154° corr.   |  |
| Tetraphenylmethan<br>$\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$          | 764        | 2 bis 1°     | unter            | " " " "    | —            |  |

Edison (3) beschreibt unter dem Namen *Mikrotasimeter* eine äußerst empfindliche Vorrichtung, um sehr kleine Unterschiede der Temperatur oder des Feuchtigkeitsgrads in Folge der dadurch bewirkten Ausdehnung oder Zusammenziehung zu messen.

F. Fischer (4) hat die Aufführung von *Pyrometern* fortgesetzt (5).

A. Crova (6) *misst hohe Temperaturen* durch die spectrometrische Analyse des von den glühenden Körpern ausgesandten Lichts. Nimmt man als fixirte Strahlen diejenigen von der

(1) Phil. Mag. [5] 62. — (2) Ann. chim. phys. [5] 114, 469 bis 426.  
— (3) Compt. rend. 87, 269; Chem. News 33, 56; Dingl. pol. J. 230, 266.  
— (4) Dingl. pol. J. 230, 319 bis 325; im Auss. Chem. Centr. 1879, 1. —  
(5) JB. f. 1877, 92. — (6) Compt. rend. 87, 979.

Wellenlänge 676 und 528, so ergeben sich nach diesem willkürlichen Maßstab folgende optische Grade verschiedener leuchtender Quellen :

|                                                                     |       |
|---------------------------------------------------------------------|-------|
| In der Rothgluth einer Gaslampe erhitztes Platinblech . . .         | 524   |
| In der Rothweißgluth eines Gaslöthrohrs erhitztes Platinblech . . . | 810   |
| Moderateurlampe mit Rapeöl . . . . .                                | 1000  |
| Stearinkerze . . . . .                                              | 1162  |
| Leuchtgas bei Argand-Brenner . . . . .                              | 1373  |
| Licht von Sauerstoff und Leuchtgas auf Kalk . . . . .               | 1806  |
| Elektrisches Licht von 60 Bunsen-Elementen . . . . .                | 3060  |
| Sonnenlicht . . . . .                                               | 4049. |

Dieses neue Verfahren gestattet die Messung von Temperaturen über diejenigen hinaus, welche das Luftthermometer zu erkennen gestattet und welche nicht über die Erweichungstemperatur des Porcellans hinausgehen. Dasselbe gestattet ferner die Temperaturmessung in der Entfernung, wie namentlich bei der Sonne und den Sternen.

L. Cresti (1) beschreibt einen *Thermoregulator* für Luftbäder. Ein größerer gläserner Hohlkörper, welcher in das Luftbad eingeschoben wird, dient als empfindliches Luftthermometer und regulirt außerhalb des Luftbades eine Vorrichtung für Gaszufuß.

G. L. Andreae (2) beschreibt einen empfindlichen einfachen *Temperaturregulator*.

A. Ritter (3) erörtert die Temperaturfläche der feuchten Luft und der Kohlensäure (4).

Derselbe (5) giebt die Zeichnungen zweier Modelle der Temperaturfläche des Wassers.

M. Levy (6) sucht als allgemeines *Ausdehnungsgesetz* zu beweisen, daß beim Erwärmen eines beliebigen Körpers unter constantem Volum der Druck auf die unbeweglichen Wände

(1) Ber. 1878, 2030 (Corresp.) aus Gazz. chim. ital. 8, 292. — (2) Ann. Phys. [2] 4, 614 bis 616. — (3) Ann. Phys. [2] 4, 482 bis 485, 550 bis 554. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 31. — (5) Ann. Phys. [2] 3, 614. — (6) Compt. rend. 87, 449, 488, 554, 649, 676, 826; Phil. Mag. [5] 3, 327, 468.

des einschließenden Gefäßes nur durchaus streng proportional der Temperatur sein könne. — Dagegen erheben Einwände: H. F. Weber (1), L. Boltzmann (2), R. Clausius (3), Massieu (4), de Saint-Venant (5) unter Bezugnahme auf frühere eigene (6) Entwicklungen.

Nach H. F. Wiebe (7) scheint die absolute *Ausdehnung der starren Elemente* eine periodische Function des Atomgewichts zu sein.

Carnelly (8) hat eine Zunahme des *Ausdehnungscoefficienten der Elemente* mit abnehmendem Schmelzpunkt beobachtet bei 26 von 31 untersuchten; die fünf Ausnahmen bildeten Arsen, Antimon, Wismuth, Tellur und Zinn.

C. Vincent und Delachanal (9) haben die *Dichte und Ausdehnung des flüssigen Methylchlorids* bestimmt:

| Temperatur | Relatives Volum | Dichte   |
|------------|-----------------|----------|
| — 23,7°    | 0,96216         | 0,99145  |
| 0          | 1,00000         | 0,95231  |
| 13,4       | 1,02657         | 0,92880  |
| 17,9       | 1,03616         | 0,91969  |
| 23,8       | 1,04862         | 0,90875  |
| 30,2       | 1,06817         | 0,89638  |
| 39,0       | 1,08470         | 0,87886. |

Nach den Beobachtungen bei 13,4°, 23,8° und 39° bestimmen sich die Ausdehnungscoefficienten nach der Formel  $V_t = V_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3)$  zu  $\alpha = 0,00193929$ ;  $\beta = 0,00000183121$ ;  $\gamma = 0,000000105916$ .

M. Avenarius (10) drückt das Gesetz der Abhängigkeit des *Volums einer Flüssigkeit* von der Temperatur aus durch die Gleichung  $v = a + b \log (t_0 - t)$ , wenn unter  $a$  und  $b$  Constanten und unter  $t_0$  die kritische Temperatur der untersuchten Flüssigkeit verstanden wird. Angestellte Versuche er-

(1) Compt. rend. 33, 517. — (2) Compt. rend. 33, 598, 778. — (3) Compt. rend. 33, 718. — (4) Compt. rend. 33, 731. — (5) Compt. rend. 33, 713. (6) JB. f. 1856, 61. — (7) Ber. 1878, 611. — (8) Chem. News 33, 261. — (9) Compt. rend. 33, 987. — (10) N. Petersb. Acad. Bull. 24, 535 bis 588.

gaben für *Aether*  $v = 234,75 - 58,98 \log (192,6 - t)$  bei constantem Druck und  $v = 245,09 - 63,28 \log (192,6 - t)$  unter dem veränderlichen Druck seiner eigenen Dämpfe in zugeschmolzenen Glasröhren.

Fr. Wächter (1) berechnet die *Geschwindigkeit der Moleküle* und hiernach unter Mitbenutzung anderer beobachteter Wärmeconstanten verschiedener Substanzen die *spec. Wärme* im festen und flüssigen Zustande, die Schmelz- und Verdampfungswärme. Es möchten aber sowohl gegen die zu Grunde gelegten Anschauungen wie auch gegen die Art der Ausführung schwer wiegende Bedenken sich erheben.

Phillips (2) beweist durch eine mathematische Ableitung, daß die beiden *specifischen Wärmen* und die Massieu'sche (3) charakteristische Function eines Körpers sich allgemein berechnen lassen, wenn für ihn die Relation zwischen dem specifischen Volum  $v$ , der absoluten Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  gegeben und die specifische Wärme bei constantem Druck oder diejenige bei constantem Volum für eine einzige beliebige Zustandsänderung beobachtet ist. M. Levy (4) erinnert daran, daß Er (5) dasselbe auf anderem Wege bereits gezeigt hat.

L. F. Nilson und O. Pettersson (6) bestimmten die *spec. Wärme des Berylliums* mittelst des Bunsen'schen (7) Eiscalorimeters zu 0,4079. Daher ist das *Atomgewicht*  $\text{Be} = 13,8$ , nachdem Awdjew (8) und später Weeren (9) 4,6 Gew.-Thl. Beryllium äquivalent 1 Gew.-Thl. Wasserstoff gefunden haben, und das Atomgewicht  $3 \cdot 4,6 = 13,8$  die *Atomwärme* 5,63 ergibt, welche derjenigen des Aluminiums (5,53 und 5,87) nahe kommt. Hiernach würde die Beryllerde  $\text{Be}_2\text{O}_3$  wie die Thonerde zu den Sesquioxiden gehören. — B. Brauner (10) hebt

(1) Ann. Chem. 1891, 309; im Ausz. Chem. Centr. 1878, 345. Berichtigung Ann. Chem. 1892, 256. — (2) Compt. rend. 66, 1290, 1851; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 2, 588. — (3) JB. f. 1870, 111. — (4) Compt. rend. 66, 1391. — (5) JB. f. 1877, 87. — (6) Ber. 1878, 381; Compt. rend. 66, 823; Ann. chim. phys. [5] 14, 426; ausführlich Ann. Phys. [2] 4, 554 bis 585. — (7) JB. f. 1870, 80. — (8) Pogg. Ann. 1842, 56, 101. — (9) JB. f. 1854, 388. — (10) Ber. 1878, 373.

hervor, daß  $\text{Be} = 13,8$  sich nicht in das periodische System von D. Mendelejeff (1) und von L. Meyer (2) einreihen läßt und hält es nicht für unwahrscheinlich, daß ebenso, wie den Elementen  $\text{B} = 11$  und  $\text{C} = 12$  bei niedriger Temperatur Atomwärmen bis zu 2,5 und 1,7, oder zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  von 3,1 und 2,5 statt 6,5 zukommen, auch das ihnen nahe stehende Beryllium,  $\text{Be} = 9,2$ , eine Atomwärme von nur 3,8 besitzen wird. — Auch Lothar Meyer (3) selbst hatte kurz vorher dieses die systematische Classification der Elemente und ein weiteres die Atomwärme des Sauerstoffs betreffendes Bedenken gegen die Anerkennung von  $\text{Be} = 13,8$  geltend gemacht und zur Lösung der Zweifel eine neue Bestimmung des Äquivalentgewichts des Berylliums gewünscht. — Nilson und Pettersson (4) halten die oben erwähnten Äquivalentgewichtsbestimmungen und Ihre Ergebnisse für sicher, erläutern ihr Versuchsverfahren und heben die Schwächen desjenigen von Reynolds (5) hervor.

Berthelot (6) hat die *spec. Wärmen* und die *Schmelzwärme* des Galliums bestimmt. Das Gallium schmilzt bei  $30^\circ$ , kann aber bis nahe  $0^\circ$  überschmolzen erhalten werden. Zwei Versuche, zwischen  $119$  und  $130^\circ$  und zwischen  $106$  und  $12,5^\circ$ , gaben als *spec. Wärme* des *flüssigen* Galliums  $0,0802$ . Diejenige des *festen* Galliums wurde zwischen  $23$  und  $12^\circ$  gefunden zu  $0,079$ . Demnach ist die *Atomwärme* des festen Galliums  $5,52$ , wenn man nach den neuerlichen Bestimmungen von Lecoq de Boisbaudran (7) das Atomgewicht zu  $69,9$  setzt. Berthelot macht auf die Identität der *spec. Wärmen* des *flüssigen* und des *festen* Galliums in der Nähe der nämlichen Temperatur aufmerksam. Das Quecksilber biete die gleiche Besonderheit:  $0,0819$  zwischen  $-40^\circ$  und  $-78^\circ$  und  $0,0333$  zwischen  $0$  und  $100^\circ$  (Regnault); ebenso das Blei nach Person

(1) JB. f. 1869, 9. — (2) JB. f. 1870, 9. — (3) Ber. 1878, 576. — (4) Ber. 1878, 906. — (5) JB. f. 1877, 95. — (6) Compt. rend. 88, 786. Ann. chim. phys. [5] 15, 242; Phil. Mag. [5] 3, 75. — (7) Dieser Ber. bei Gallium.



0,032 bei gewöhnlicher Temperatur und 0,040 zwischen 350 und 400°; desgleichen das Zinn 0,056 in der Kälte und 0,063 gegen 300°; das Wismuth 0,031 in der Kälte und 0,036 gegen 320°. Sonach dürfe man annehmen, daß die spec. Wärmen für den flüssigen und den festen Zustand aller dieser Metalle bei der nämlichen Temperatur sehr nahe liegende Werthe besitzen. — Die *Schmelzwärme des Galliums* wurde bei 13° zu + 19,11 cal gefunden durch Einwerfen einiger Krystalle in überschmolzenes Gallium, wodurch das Metall rasch und vollständig krystallisirt.

J. Violle (1) hat die *spec. Wärme* und die *Schmelzwärme* des *Palladiums* bestimmt. Aus 14 bis zu 1265° reichenden Beobachtungswerthen ergab sich die spec. Wärme zwischen 0° und  $t^{\circ}$  zu  $c_t^{\circ} = 0,0582 + 0,000010 t$  und die spec. Wärme bei  $t^{\circ}$  zu  $\gamma_t = 0,0582 + 0,000020 t$ ; letztere Formel giebt  $\gamma_0 = 0,0582$ ,  $\gamma_{500} = 0,0682$ ;  $\gamma_{1000} = 0,0782$ ;  $\gamma_{1300} = 0,0842$ . Der *Schmelzpunkt* wurde zu 1500° gefunden. Die gesammte, von 0° an gerechnete *Schmelzwärme* von 1 g Metall betrug 146,1 cal; hieraus ergibt sich durch Abzug von 109,8 cal, welche für die Erwärmung bis 1500° nöthig sind, die *latente Schmelzwärme* des Palladiums zu 36,3 cal.

E. Lecher (2) hat die *Wärmecapacität der Mischungen aus Methylalkohol und Wasser* untersucht, um zu erfahren, ob die von Schüller (3) beobachtete Eigenthümlichkeit, daß die Wärmecapacität eines Gemisches von ungefähr 80 Thl. Wasser mit 20 Thl. Aethylalkohol größer als 1 sei, auch anderen Alkoholgemischen zukomme. Die zur Untersuchung der Wärmecapacität angewandte Methode war im Wesentlichen mit der von Pfaundler (4) beschriebenen übereinstimmend, nur wurde mit nur einem Calorimeter und einer Spirale gearbeitet und ersteres nach einander mit dem Alkohol und reinem Wasser gefüllt und durch den Strom erwärmt. Letzterer wurde jedesmal unterbrochen, sobald an einem miteingeschalteten Wasservoltameter

(1) Compt. rend 87, 981. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 73, 987 bis 946. — (3) JB. f. 1870, 90. — (4) JB. f. 1869, 98.

die Entwicklung von 30 ccm Gas beobachtet wurde, wodurch die Gleichheit der jedesmal zugeführten Wärmemengen erreicht war. Die eingeklammerten Zahlen der nachstehenden Tabelle sind nach der Mischungsmethode gefunden worden. Die Wärmecapacität des Wassers für die Temperaturen zwischen 0° und 15° ist = 1 gesetzt.

| Procentgehalt<br>an Methylalkohol | Wärmecapacität |
|-----------------------------------|----------------|
| 0 (reines Wasser)                 | 1,000          |
| 12,32                             | 1,073          |
| 20,42                             | 1,073          |
| (35,60)                           | (1,019)        |
| (27,90)                           | (0,957)        |
| 30,51                             | 0,980          |
| 36,62                             | 0,918          |
| 42,64                             | 0,879          |
| 51,64                             | 0,836          |
| 63,48                             | 0,781          |
| 91,14                             | 0,647          |
| 100,00                            | 0,622          |
| (100,00) } reiner Methylalkohol   | (0,618).       |

Ganz andere Zahlenwerthe stellt Dupré (1) auf. Dieser giebt aber für Seinen Methylalkohol den Siedepunkt 58,6° bei 757 mm an, während Lechner an dem von Ihm untersuchten und von C. A. F. Kahlbaum bezogenen Methylalkohol den Siedepunkt 64,3° bei 760 mm beobachtete, welcher mit den gewöhnlich angegebenen — Kopp : 66,6°, 66,3°, 65,8°, 65,3°; Kan 60,6° — ziemlich übereinstimmt.

A. Wüllner (2) hat für eine Anzahl von Gasen das *Verhältniß k der beiden specifischen Wärmen*, derjenigen bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum, bei 0° und 100° bestimmt. Zur Messung wurde die Schallgewwindigkeit in den verschiedenen Gasen bei den beiden Temperaturen beobachtet nach dem Verfahren von Kundt (3) durch Erzeugung

(1) JB. f. 1872, 55. — (2) Ann. Phys. [2] 4, 321 bis 341. — (3) JB. f. 1873, 7.

der Stanbfiguren in einer mit den verschiedenen Gasen gefüllten Röhre und Messung der Länge der stehenden Wellen.

| Gas.                 | Temperatur. | Verhältniß der beiden<br>specifischen Wärmen. | Beobachter. |
|----------------------|-------------|-----------------------------------------------|-------------|
| Trockene Luft        | 100°        | $k_{100} = 1,40289$                           | Wüllner     |
| "                    | 0°          | $k_0 = 1,40526$                               | "           |
| "                    | 18°         | $k_{18} = 1,4058$                             | Röntgen (1) |
| Trockenes Kohlenoxyd | 100°        | $k_{100} = 1,89465$                           | Wüllner     |
| "                    | 0°          | $k_0 = 1,40820$                               | "           |
| Kohlensäure          | 100°        | $k_{100} = 1,28212$                           | "           |
| "                    | 0°          | $k_0 = 1,81181$                               | "           |
| "                    | 19°         | $k_{19} = 1,8052$                             | Röntgen (1) |
| Stickoxydul          | 100°        | $k_{100} = 1,27288$                           | Wüllner     |
| "                    | 0°          | $k_0 = 1,8106$                                | "           |
| Aethylen             | 100°        | $k_{100} = 1,1870$                            | "           |
| "                    | 0°          | $k_0 = 1,24548$                               | "           |
| Ammoniak             | 100°        | $k_{100} = 1,2770$                            | "           |
| "                    | 0°          | $k_0 = 1,8172$                                | "           |

Die Versuche zeigen, daß das Verhältniß der beiden specifischen Wärmen, wie es vorausszusehen war, sich mit der Temperatur ändert. Für die Gase, welche eine mit der Temperatur sich nicht ändernde specifische Wärme bei constantem Drucke haben, ist die Aenderung etwa von derselben Ordnung wie die Aenderung der Abweichung der Gase vom Mariotte'schen Gesetze. Dem entspricht auch, daß die Aenderung bei dem Kohlenoxyd ein wenig größer ist als bei der Luft. Bei den Gasen, deren specifische Wärme mit der Temperatur sich ändert, ändert sich das Verhältniß der specifischen Wärmen in höherem Grade, und zwar annähernd so, daß die Differenz der specifischen Wärmen bei 0 und 100° constant ist. Die ganze Zunahme der specifischen Wärme mit wachsender Temperatur kommt also auf die specifische Wärme bei constantem Volum, also auf die Arbeit im Molekül. — Wüllner wurde zu den vorbesprochenen Versuchen veranlaßt, um zu untersuchen, ob nicht die Unterschiede zwischen den theoretischen und experimentellen Werthen

(1) JB. f. 1878, 56.

der *Wärmeleitung der Gase* ihren Grund darin haben, daß man unvergleichbare Werthe zusammengestellt habe. Für die Werthe der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase hat O. E. Meyer aus der dynamischen Gastheorie zuletzt den Ausdruck abgeleitet  $K = 1,53 \cdot \eta \cdot c$ , worin  $\eta$  den Reibungscoefficienten und  $c$  die spezifische Wärme des Gases bei constantem Volum bedeutet. Für alle diejenigen Gase, bei denen sich der Reibungscoefficient und die spezifische Wärme stark mit der Temperatur ändern, kann deshalb eine Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung nicht vorhanden sein. Die Aenderung der Reibungscoefficienten ist von v. Obermayer (1) für eine große Anzahl von Gasen bestimmt worden. Ebenso hat E. Wiedemann (2) die Abhängigkeit der spezifischen Wärme bei constantem Druck von der Temperatur für eine Anzahl von Gasen bestimmt. Um die Vergleichung der experimentell gefundenen Werthe für die Wärmeleitung mit der Theorie durchzuführen, bedurfte es demnach für diese Gase nur noch der von Wüllner durchgeführten Untersuchung, ob und wie sich das Verhältniß der beiden spezifischen Wärmen mit der Temperatur ändert. In Folgendem sind zunächst die Reibungscoefficienten und die spezifischen Wärmen bei constantem Volum für  $0^\circ$  und für  $100^\circ$  zusammengestellt :

| Gas         | $\eta_0$  | $\eta_{100}$ | $c_0$   | $c_{100}$          |
|-------------|-----------|--------------|---------|--------------------|
| Luft        | 0,0001678 | 0,0002186    | 0,16902 | 0,16980            |
| Kohlenoxyd  | 1625      | 2047         | 0,17289 | 0,17395            |
| Kohlensäure | 1888      | 1859         | 0,14886 | 0,16780 (Regnault) |
| Sticksydul  | 1858      | 1815         | 0,15180 | 0,17384            |
| Aethylen    | 922       | 1244         | 0,27007 | 0,35366            |
| Ammoniak    | —         | —            | 0,38026 | 0,41635.           |

Nachfolgende Tabelle stellt für die Wärmeleitungsfähigkeit die nach der Formel von O. E. Meyer berechneten Werthe mit den aus den Beobachtungen von Winkelmann (3) sich ergebenden zusammen :

(1) JB. f. 1876, 44. — (2) JB. f. 1876, 66; f. 1877, 94. — (3) JB. f. 1876, 78; f. 1877, 98.

| Gase        | Leitungsfähigkeit          |            |                                  |            | $\frac{K_{100}}{K_0}$ |            |
|-------------|----------------------------|------------|----------------------------------|------------|-----------------------|------------|
|             | bei 0°, $K_0$<br>berechnet | beobachtet | bei 100°, $K_{100}$<br>berechnet | beobachtet | berechnet             | beobachtet |
| Luft        | 0,0000484                  | 0,0000513  | 0,0000553                        | 0,0000658  | 1,2727                | 1,2770.    |
| Kohlenoxyd  | 480                        | 499        | 545                              | —          | 1,2674                | —          |
| Kohlensäure | 315                        | 305        | 476                              | 466        | 1,5106                | 1,5300     |
| Stickoxydul | 313                        | 350        | 483                              | 506        | 1,5418                | 1,4468     |
| Aethylen    | 381                        | 395        | 673                              | 686        | 1,7668                | 1,6110     |
| Ammoniak    | —                          | 456        | —                                | 709        | —                     | 1,5475     |

Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werthen ist gerade bei den mehratomigen Gasen, für welche die nöthigen Beobachtungen vorliegen, eine so vortreffliche, wie es bei vorausgesetzter voller Gültigkeit der Theorie nur erwartet werden kann. Die größte Abweichung ist bei Luft vorhanden. Dieselbe wird indeß beträchtlich kleiner, wenn man nach O. E. Meyer (1) den Werth des Reibungscoefficienten  $\eta_0 = 0,00018$  setzt. Dann wird die berechnete Wärmeleitungsfähigkeit 0,0000469, mit der dann der von Kundt und Warburg (2) gefundene Werth für die Leitungsfähigkeit sehr nahe übereinstimmt.

S. R. W. Copping (3) hat in der Discovery Bay Versuche bezüglich der *Wärmeleitung des Eises* ausgeführt, indem Er möglichst nahe den Vorschlägen folgte, welche Tyndall (4) gemacht hat. Derselbe theilt die Temperaturerhöhungen mit, welche bei äußeren Lufttemperaturen von  $-55$  bis  $-34^\circ$  Stangen von Seeis und Frischwassereis in verschiedenen Abständen von der Wärmequelle nach bestimmten Zeitintervallen zeigten, ohne allgemeinere Schlüsse daraus zu ziehen.

J. Schuhmeister (5) hat das *Wärmeleitungsvermögen von Baumwolle, Schafwolle und Seide* untersucht. Die Baumwolle wurde unverarbeitet, ebenso die Schafwolle als gewaschene Merinowolle und die Seide als Coconfaden genommen. Die

(1) JB. f. 1873, 16. — (2) JB. f. 1875, 55. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 23, 183 bis 189. — (4) Scientific Instructions for the Arctic Expedition p. 34. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.), 73, 283 bis 302.

Stoffe wurden zerzupft in den Zwischenraum zwischen dem Luftthermometer und dem äußeren Cylinder des Stefan'schen (1) Wärmeleitungsapparats gebracht und dann genau in derselben Weise verfahren, wie bei den Versuchen mit Gasen. Es ergaben sich im Mittel folgende, auf Luft = 1 bezogene Näherungswerthe :

|                      |       |
|----------------------|-------|
| Luft . . . . .       | = 1   |
| Baumwolle . . . . .  | = 87  |
| Schafwolle . . . . . | = 12  |
| Seide . . . . .      | = 11. |

E. Lef's (2) hat die *Wärmeleitungsfähigkeit der Gesteine und Hölzer* untersucht. Die nachstehenden Versuchswerthe beziehen sich auf das Wärmeleitungsvermögen des Marmors aus den Pyrenäen = 1000 :

|                                                                      | Spec. Gew. | Wärmeleitungs-<br>vermögen |
|----------------------------------------------------------------------|------------|----------------------------|
| Marmor aus den Pyrenäen . . . . .                                    | 2,616      | 1000                       |
| Sächsischer albithaltiger Granit . . . . .                           | 2,629      | 804                        |
| Cariseeber Marmor . . . . .                                          | 2,668      | 769                        |
| Marmor aus Italien . . . . .                                         | 2,682      | 768                        |
| Basalt von Oberstein an der Nahe . . . . .                           | 2,712      | 726                        |
| Soeberger feinkörniger Sandstein . . . . .                           | 2,130      | 721                        |
| Granit vom Thüringer Wald . . . . .                                  | 2,545      | 713                        |
| Sandstein der Kreideformation Strehlen . . . . .                     | 2,324      | 701                        |
| Rother Gneifs von Tharandt . . . . .                                 | 2,540      | 696                        |
| Nephelinbasalt von Mitterteich . . . . .                             | 2,858      | 690                        |
| Serpentin aus dem sächsischen Erzgebirge . . . . .                   | 2,418      | 676                        |
| Tafelschiefer von Carlsbad . . . . .                                 | 2,731      | 537                        |
| Sandstein von Postelwitz . . . . .                                   | 1,997      | 487                        |
| Thonschiefer aus dem Schwarzsathal . . . . .                         | 2,685      | 469                        |
| Gemeiner Thon . . . . .                                              | 2,008      | 275                        |
| Ahornholz, parallel der Faser . . . . .                              | 0,634      | 192                        |
| Eichenholz, „ „ „ . . . . .                                          | 0,621      | 161                        |
| Buchbaumholz, parallel der Faser . . . . .                           | 0,790      | 185                        |
| Eichenholz, senkrecht zur Faser, parallel den Jahresringen . . . . . | 0,568      | 86                         |

(1) JB. f. 1822, 48; f. 1875, 55. — (2) Ann. Phys. Ergänzungbd. 8, 517; im Ann. Dingl. pol. J. 288, 377.

|                                                                     | Spec. Gew. | Wärmeleitungs-<br>vermögen. |
|---------------------------------------------------------------------|------------|-----------------------------|
| Ahornholz, senkrecht zur Faser, parallel den Jahresringen . . . . . | 0,807      | 85                          |
| Eichenholz, senkrecht zur Faser und zu den Jahresringen . . . . .   | 0,571      | 75.                         |

O. J. Lodge (1) schlägt zur Untersuchung der *Wärmeleitungsfähigkeit von Krystallen* und anderen seltenen Substanzen vor, dieselben in Scheiben oder kurzen Stäben mit glatten Flächen zwischen zwei Stäbe von genau dem gleichen Querschnitt aus Kupfer oder Eisen zu pressen, deren Leitungsfähigkeit bekannt ist, indem zur Herstellung besserer Berührung dünne Stanniolscheiben zwischen die berührenden Flächen gelegt werden, und die Temperaturcurven in jedem der beiden Metallstäbe nach Eintritt des stationären Zustandes zu beobachten, wenn der eine Metallstab am freien Ende erwärmt, der andere abgekühlt wird. Lodge entwickelt die einschlägigen Berechnungen.

E. Ayrton und J. Perry (2) haben die *Wärmeleitung* in einer Kugel von *Stein* untersucht und die Ergebnisse durch Curven dargestellt.

H. Tomlinson (3) theilt vorläufige Beobachtungen mit über die Aenderung der *Wärmeleitungsfähigkeit des Eisens und Stahls durch Magnetisirung*.

Villari (4) kam bezüglich des *Wärmeausstrahlungsvermögens* einiger Körper zu folgenden Ergebnissen. Jeder Körper hat bei einer gewissen Dicke ein größtes Ausstrahlungsvermögen. Diese Dicke ändert sich mit der Substanz, sie beträgt 3,45 mm für gepulvertes Steinsalz und 0,03 mm für Tusche. Sie ändert sich auch mit der Art der Schichtung der Materie; sie beträgt bei direct abgesetztem Ruß 0,200 mm, bei vorher mit Schwefelkohlenstoff gewaschenem 0,069 mm. Bei den Versuchen war das Thermoskop mit einer 0,2 mm dicken Rußschicht

(1) Phil. Mag. [5] 5, 110 bis 117; im Auss. Ann. Phys. Beibl. 2, 652.—

(2) Phil. Mag. [5] 5, 247 bis 267. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 25, 109 bis 118; im Auss. Ann. Phys. Beibl. 2, 291. — (4) Compt. rend. 47, 48.

überzogen. Verschiedene Körper besitzen verschiedene Ausstrahlungsvermögen sowohl hinsichtlich der Wärmemenge als auch der Wärmefarbe. Die Unterschiede in beiden Richtungen wachsen und mindern sich gleichzeitig. Irgend welche Substanz hat nicht das Maximum der Durchstrahlbarkeit für die Strahlen, welche sie bei  $100^{\circ}$  aussendet.

Fizeau (1) leitet die *Wellenlänge* der unsichtbaren *Wärmestrahlen*, welche das Sonnenspectrum jenseits der rothen Strahlen verlängern, ab aus einer Arbeit von Foucault über die Interferenz der Wärmestrahlen. Wenn in Milliontel Millimetern die Wellenlänge nach Fraunhofer für das äußerste Violett H 393 und für das Roth B 688 beträgt, so berechnet Er für die unsichtbaren Wärmestrahlen 1011, 1196, 1320, 1445; die letzte Zahl entspricht einem durch einen bemerkenswerthen Strahl eingenommenen Punkt; für einen entfernteren Punkt 1745; endlich für die Grenze der merklichen Wärme bei der Bildung des Spectrums vermittelt eines Flintglasprismas 1940.

Berthelot und J. Thomsen haben bei verschiedenen Gelegenheiten die *Genauigkeit thermochemischer Untersuchungen* beziehungsweise Ihrer eigenen Beobachtungen erörtert. So hatte Berthelot (2) in einer Anmerkung des Näheren darauf hingewiesen, daß die bei thermochemischen Bestimmungen ins Spiel kommenden Verhältnisse zu verschiedenartig seien, als daß man von denselben immer eine so minutiöse Genauigkeit erhoffen könne, wie solche Thomsen (3) Seinen eigenen Versuchen zuschreibe und auf welche hin Derselbe dreist die Arbeiten anderer Gelehrten verurtheile. Nunmehr hat J. Thomsen (4) die Lösungswärme solcher Salze wiederholt geprüft, die leicht rein darzustellen, wasserfrei, luftbeständig und so leicht löslich sind, daß jede Schwierigkeit in der Erreichung eines genauen Resultats verschwindet und giebt folgende Zusammenstellung:

(1) Ann. chim. phys. [5] 18, 894 bis 896. — (2) JB. f. 1875, 78, (1). — (3) JB. f. 1871, 99; f. 1870, 117. — (4) J. pr. Chem. [3] 18, 167.



|           |      | KCl    | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | NaNO <sub>3</sub> | KBr    | PbN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-----------|------|--------|-------------------------------------------------|-------------------|--------|---------------------------------|
| Thomson   | 1878 | — 4440 | — 2870                                          | — 5080            | — 5080 | — 7600 cal                      |
|           | 1877 | — 4413 | — 2868                                          | — 5012            | — 5066 | — 7627                          |
| Berthelot |      | — 4190 | — 2700                                          | — 4660            | — 5450 | — 8220.                         |

Hiernach seien in den von Berthelot gegebenen Werthen Irrthümer nachgewiesen von + 350 bis — 600 cal. Für das völlig *wasserfreie Natriumsulfat* Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, um welches es sich ursprünglich gehandelt hatte (1), findet Thomson (2) jetzt die *Lösungswärme* + 460 cal für geschmolzenes, + 233 und + 175 für verwittrtes, den letzten Werth für sehr lockeres Salz. Daß der von Ihm (3) früher gefundene Werth — 60 cal zu niedrig ausgefallen ist, dürfte vielleicht darin begründet sein, daß das Salz nicht völlig wasserfrei gewesen ist. Berthelot (4) ist eher geneigt, diese Verschiedenheit der Thomson'schen neuen Werthe ungleicher Reinheit der Salze zuzuschreiben, wenn sie nicht aus einer irrthümlichen Temperaturschätzung herrühren, da ein Fehler von 0,01 oder 0,015° die beobachteten Abweichungen schon erklären würde. Thomson (5) habe ferner bei dem Anschlag der constanten Zahlenwerthe, welche Derselbe bei der Untersuchung der Lösungswärme der Salze erkannt zu haben glaube, den Einfluß der Anfangstemperatur vernachlässigt und auch schon früher bei der verschiedenen Verdünnung der Salpetersäure die Aenderung der Wärmecapacität theoretisch übersehen (6). Außerdem weist Berthelot darauf hin, daß bei den Thomson'schen Versuchen die Endtemperatur meist keine wirklich beobachtete ist (7). Die Lösungswärme des Chlors habe Thomson (8) auf das Doppelte ihres wahren Werthes geschätzt, auf 6000 cal statt 3000 für Cl<sub>2</sub> = 71 g, weil Er die zersetzende Wirkung des Chlors auf Wasser (8) verkannt habe. Die Bildungswärme der gelösten unterchlorigen Säure aus gasförmigem Chlor und Sauerstoff habe Thomson (9) an-

(1) JB. f. 1878, 78. — (2) J. pr. Chem. [2] 117, 168. — (3) JB. f. 1878, 67, 68. — (4) Ann. chim. phys. [5] 114, 445 bis 452. — (5) J. pr. Chem. [2] 117, 181. — (6) JB. f. 1878, 74. — (7) JB. f. 1869, 109. — (8) Ann. chim. phys. [5] 115, 825; vgl. JB. f. 1878, 69. — (9) JB. f. 1878, 97; f. 1878, 90.

stiglich auf — 5900 cal geschätzt und nachher um ein Drittel verringert auf — 4300 cal (1), welchen Werth Berthelot nach Seinem, wie Er glaubt genaueren Verfahren der Wägung statt der volumetrischen Bestimmung des Chlors von neuem um ein Drittel auf nur — 2900 cal zurückführt. J. Thomsen (2) entgegen. Er schließt aus dem Umstand, daß Berthelot stillschweigend über den starken Unterschied in den Lösungswärmen der obigen (S. 80) fünf Salze hingeht, daß Letzterer Seinen Irrthum erkannt habe. Bezüglich der obigen (S. 80) Lösungswärmen des wasserfreien Natriumsulfats verwahrt Er sich dagegen, daß die Ursache der Unterschiede in der Unreinheit Seiner Substanzen oder in einer ungenauen Schätzung der Temperatur zu suchen sei. Er zeigt, daß früher Berthelot (3) die Neutralisationswärme als nur in geringem Grad von der Temperatur abhängig erachtet hatte. Nachdem Thomsen (4) aber den bedeutenden Einfluß der Temperatur auf die Wärmeentwicklung dargelegt hatte, habe Berthelot stets für diese große Aenderung das Wort geführt (5). Die von Thomsen (6) gegebenen Bildungswärmen der Oxyde des Stickstoffs und Verwerfung der früheren von Berthelot (7) habe Dieser (8) sofort kritisiert, aber nachher selbst (9) bestätigt gefunden. Einen anderen Vorwurf von Berthelot bezüglich der angeblichen Aenderung einer Zahl erweist Thomsen als gegenstandslos, hebt hervor, daß Seine thermochemischen Untersuchungen ein selbstständiges Gebäude bilden, dessen einzelne Theile Er alle selbst herbeischafft habe, während bei Berthelot die Zahlenwerthe verschiedener Experimentatoren oft so vermischt seien, daß der Antheil der Berthelot'schen Versuche an den berechneten Zahlenwerthen schwierig zu erkennen sei. Er überläßt es schließ-

(1) JB. f. 1872, 65. — (2) Ber. 1878, 2183 bis 2188. — (3) Ann. chim. phys. 1873, 39, 455. — (4) JB. f. 1873, 64. — (5) Vgl. indeß bezüglich des ersten Ausdrucks der Größenbeziehung des Einflusses der Temperatur auf die Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen Berthelot, JB. f. 1865, 47 u. auch JB. f. 1873, 65. — (6) JB. f. 1872, 68. — (7) JB. f. 1870, 132. — (8) JB. f. 1872, 68. — (9) JB. f. 1874, 112.

lich der Zukunft, über Recht und Unrecht zu urtheilen. Vielleicht dürfte bezüglich dieses Streits über die *Genauigkeit thermochemischer Zahlenresultate* doch Berthelot (1) das Richtige getroffen haben, wenn Er Seine schon besprochene Mittheilung mit den Worten schließt: Die größte Anzahl unserer (Thomson's und Berthelot's) Beobachtungen stehen in sehr gutem Einklang. Aber es giebt einige, gewöhnlich leichte, Abweichungen, welche zugeschrieben werden dürften sei es der Verschiedenheit der Temperaturen und der Concentrationen, sei es dem Reinheitsgrad der Körper, sei es der Auffassung der Reactionen, sei es endlich den Beobachtungsfehlern auf der einen oder anderen Seite. Uebrigens sind diese Abweichungen in den meisten Fällen von geringem Belang. Bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft sind die Beobachtungswerthe mit dem ihnen zukommenden Genauigkeitsgrad ausreichend zur Erörterung fast aller Probleme der Molekularmechanik.

J. Thomson (2) hat die *Lösungswärmen der Nitrats, Sulfate, Dithionate* und einiger anderer Salze mitgetheilt, im Anschluß an die frühere Zusammenstellung der Lösungswärmen der Haloidsalze (3). Die Versuchstemperatur entfernte sich nicht weit von 18°, wie bei allen Beobachtungen Thomson's.

| Radical. | Formel.                                               | Wassermoleküle der Lösung. | Lösungswärme bei 18°. | Wassermoleküle im Salz nach der Analyse. |
|----------|-------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------|------------------------------------------|
| Kalium   | KNO <sub>3</sub>                                      | 200                        | — 8520                | 0,507 Mol.<br>1,550                      |
|          | KClO <sub>3</sub>                                     | 400                        | — 10040               |                                          |
|          | KBrO <sub>3</sub>                                     | 200                        | — 9760                |                                          |
|          | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                        | 400                        | + 6490                |                                          |
|          | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 1/2 H <sub>2</sub> O | 400                        | + 4280                |                                          |
|          | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 2/3 H <sub>2</sub> O | 400                        | — 380                 |                                          |
|          | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                        | 400                        | — 6880                |                                          |
|          | K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub>          | 500                        | — 18010               |                                          |

(1) Ann. chim. phys. [6] 11, 452. — (2) J. pr. Chem. [2] 11, 165 bis 183; im Ausz. Ber. 1878, 1021. — (3) JB. f. 1877, 120.

| Radical.  | Formel.                    | Wasser-<br>moleküle<br>der Lösung | Lösungs-<br>wärme<br>bei 18°. | Wassermoleküle<br>im Salz nach<br>der Analyse. |
|-----------|----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------|
| Kalium    | $K_2S_2O_8$                | 500                               | — 12480                       |                                                |
|           | $K_2S_4O_8$                | 500                               | — 18150                       |                                                |
|           | $K_2Cr_2O_7$               | 400                               | — 16700                       |                                                |
|           | $K_2Mn_2O_8$               | 1000                              | — 20790                       |                                                |
| Natrium   | $NaNO_3$                   | 200                               | — 5030                        |                                                |
|           | $Na_2CO_3$                 | 400                               | + 5640                        |                                                |
|           | $Na_2CO_3, H_2O$           | 400                               | + 2250                        | 1,00 Mol.                                      |
|           | $Na_2CO_3, 2 H_2O$         | 400                               | — 70                          |                                                |
|           | $Na_2CO_3, 10 H_2O$        | 400                               | — 16160                       | 10,08                                          |
|           | $Na_2S_2O_8, 5 H_2O$       | 400                               | — 11870                       |                                                |
|           | $Na_2SO_4$                 | 400                               | + 460                         | geschmolz. Salz                                |
|           |                            | 400                               | + 170                         | verwittertes Salz                              |
|           | $Na_2SO_4, H_2O$           | 400                               | — 1900                        |                                                |
|           | $Na_2SO_4, 10 H_2O$        | 400                               | — 18760                       | 10,00 Mol.                                     |
|           | $Na_2HPO_4$                | 400                               | + 5640                        |                                                |
|           | $Na_2HPO_4, 2 H_2O$        | 400                               | — 390                         |                                                |
|           | $Na_2HPO_4, 12 H_2O$       | 400                               | — 22830                       | 12,07                                          |
|           | $NaAmHPO_4, 4 H_2O$        | 800                               | — 10750                       |                                                |
|           | $Na_2S_2O_8$               | 400                               | — 5370                        |                                                |
|           | $Na_2S_2O_8, 2 H_2O$       | 400                               | — 11650                       | 2,13                                           |
| Lithium   | $Li_2SO_4$                 | 200                               | + 6050                        |                                                |
|           | $Li_2SO_4, H_2O$           | 400                               | + 8410                        | 1,10                                           |
|           |                            |                                   |                               |                                                |
| Baryum    | $BaSO_4$                   | —                                 | — 5580                        |                                                |
|           | $BaN_2O_8$                 | 400                               | — 9400                        |                                                |
|           | $BaCl_2O_8, H_2O$          | 600                               | — 11240                       |                                                |
|           | $BaS_2O_8, 2 H_2O$         | 400                               | — 6980                        | 2,00                                           |
|           | $Ba(PO_3H_2)_2, H_2O$      | 800                               | + 290                         |                                                |
|           | $Ba(C_2H_3SO_4)_2, 2 H_2O$ | 800                               | — 4970                        |                                                |
| Strontium | $SrN_2O_8$                 | 400                               | — 4620                        |                                                |
|           | $SrN_2O_8, 4 H_2O$         | 400                               | — 12300                       | 4,02                                           |
|           | $SrS_2O_8, 4 H_2O$         | 400                               | — 9250                        | 4,16                                           |

| Radical.  | Formel.                                         | Wasser-<br>moleküle<br>der Lösung | Lösungs-<br>wärme<br>bei 18°. | Wassermoleküle<br>im Salz nach<br>der Analyse. |
|-----------|-------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------|
| Calcium   | $\text{CaN}_2\text{O}_6$                        | 400                               | + 3950                        |                                                |
|           | $\text{CaN}_2\text{O}_6, 4 \text{H}_2\text{O}$  | 400                               | — 7250                        | 4,20 Mol.                                      |
|           | $\text{CaS}_2\text{O}_6, 4 \text{H}_2\text{O}$  | 400                               | — 7970                        | 4,14                                           |
| Magnesium | $\text{MgSO}_4$                                 | 400                               | + 20280                       |                                                |
|           | $\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{O}$             | 400                               | + 18300                       |                                                |
|           | $\text{MgSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$           | 400                               | — 3800                        | 7,00                                           |
|           | $\text{MgN}_2\text{O}_6, 6 \text{H}_2\text{O}$  | 400                               | — 4220                        | 6,06                                           |
|           | $\text{MgS}_2\text{O}_6, 6 \text{H}_2\text{O}$  | 400                               | — 2960                        | 6,22                                           |
| Zink      | $\text{ZnSO}_4$                                 | 400                               | + 18430                       |                                                |
|           | $\text{ZnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$             | 400                               | + 9950                        |                                                |
|           | $\text{ZnSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$           | 400                               | — 4260                        | 7,00                                           |
|           | $\text{ZnN}_2\text{O}_6, 6 \text{H}_2\text{O}$  | 400                               | — 5840                        | 5,94                                           |
|           | $\text{ZnS}_2\text{O}_6, 6 \text{H}_2\text{O}$  | 400                               | — 2420                        | 6,08                                           |
| Cadmium   | $\text{CdSO}_4$                                 | 400                               | + 10740                       |                                                |
|           | $\text{CdSO}_4, \text{H}_2\text{O}$             | 400                               | + 6050                        |                                                |
|           | $\text{CdSO}_4, \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ | 400                               | + 2660                        | 2,66                                           |
|           | $\text{CdN}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$    | 400                               | + 4180                        | 1,00                                           |
|           | $\text{CdN}_2\text{O}_6, 4 \text{H}_2\text{O}$  | 400                               | — 5040                        | 4,19                                           |
| Mangan    | $\text{MnSO}_4$                                 | 400                               | + 18790                       |                                                |
|           | $\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$             | 400                               | + 7820                        |                                                |
|           | $\text{MnSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$           | 400                               | + 40                          | 5,02                                           |
|           | $\text{MnS}_2\text{O}_6, 6 \text{H}_2\text{O}$  | 400                               | — 1930                        | 6,04                                           |
| Eisen     | $\text{FeSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$           | 400                               | — 4510                        |                                                |
| Kobalt    | $\text{CoSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$           | 800                               | — 8570                        | 7,10                                           |
|           | $\text{CoN}_2\text{O}_6, 6 \text{H}_2\text{O}$  | 400                               | — 4960                        | 6,08                                           |
| Nickel    | $\text{NiSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$           | 800                               | — 4250                        | 7,08                                           |
|           | $\text{NiN}_2\text{O}_6, 6 \text{H}_2\text{O}$  | 400                               | — 7470                        | 5,93                                           |
|           | $\text{NiS}_2\text{O}_6, 6 \text{H}_2\text{O}$  | 400                               | — 2420                        | 6,08                                           |
| Kupfer    | $\text{CuSO}_4$                                 | 400                               | + 15800                       |                                                |
|           | $\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O}$             | 400                               | + 9320                        |                                                |
|           | $\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$           | 400                               | — 2750                        | 5,00                                           |
|           | $\text{CuN}_2\text{O}_6, 6 \text{H}_2\text{O}$  | 400                               | — 10710                       | 6,01                                           |
|           | $\text{CuS}_2\text{O}_6, 5 \text{H}_2\text{O}$  | 400                               | — 4870                        | 5,00                                           |

| Radical.     | Formel.                                                 | Wasser-<br>moleküle<br>der Lösung. | Lösungs-<br>wärme<br>bei 18°. | Wassermoleküle<br>im Salze nach<br>der Analyse. |
|--------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------|
| Blei         | $\text{PbN}_2\text{O}_6$                                | 400                                | — 7610                        | 4,14 Mol.                                       |
|              | $\text{PbS}_2\text{O}_6, 4 \text{H}_2\text{O}$          | 400                                | — 8540                        |                                                 |
| Thallium     | $\text{TlNO}_3$                                         | 800                                | — 9970                        |                                                 |
|              | $\text{Tl}_2\text{SO}_4$                                | 800                                | — 8280                        |                                                 |
| Silber       | $\text{AgNO}_3$                                         | 200                                | — 5440                        | 2,38                                            |
|              | $\text{Ag}_2\text{SO}_4$                                | 1400                               | — 4480                        |                                                 |
|              | $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8, 2 \text{H}_2\text{O}$ | 400                                | — 10860                       |                                                 |
| Beryllium *) | $\text{BeSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$                   | 400                                | + 1100                        | 4,00                                            |
| Yttrium      | $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3, 8 \text{H}_2\text{O}$       | 1200                               | + 10680                       | 8,04                                            |
| Didym        | $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3, 8 \text{H}_2\text{O}$      | 1200                               | + 6820                        | 8,82                                            |
| Cerium       | $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3, 4,4 \text{H}_2\text{O}$    | 1200                               | + 16130                       | 4,38                                            |
| Ammon        | $\text{NH}_4\text{NO}_3$                                | 200                                | — 6320                        |                                                 |
|              | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$                            | 400                                | — 2370                        |                                                 |

\*) Be = 9,2.

Die Lösungswärme der ein Molekül Wasser enthaltenden Sulfate von Natrium, Magnesium, Mangan, Zink, Kupfer und Cadmium ist aus den entsprechenden Versuchsergebnissen durch Interpolation berechnet, weil der Wassergehalt dieser Salze etwas von 1 Molekül differirt. Unter den Schlussfolgerungen aus den Beobachtungswerten stehen die schon früher für die Haloidsalze aufgeführten beiden ersten Sätze (1) voran.

J. Thomsen (2) hat die *Lösungswärme von Salzen* in wasserfreiem Zustand und mit verschiedenem Gehalt an Kristallwasser bestimmt, um die *Constitution der wasserhaltigen Salze* kennen zu lernen. Die Wassermenge des Calorimeters, welche zur Lösung der Salze verwendet wurde, war so gewählt,

(1) JB. f. 1877, 122, 1) u. 2). — (2) J. pr. Chem. [2] 118, 1 bis 68; im Ann. Chem. Centr. 1878, 798, 809.

daß die Lösungen desselben Salzes stets dieselbe Concentration erhielten, daß nämlich die entstandenen Lösungen gewöhnlich 400 Mol. Wasser für je zwei Aequivalente Metall enthielten. Die Temperatur des Wassers und diejenige der zu lösenden Salze war etwa 18°. Der Unterschied  $L_0 - L_n$  der Lösungswärmen des wasserfreien Salzes und des Salzes mit  $n$  Molekülen Krystallwasser ergibt die Wärmeentwicklung bei der Aufnahme von  $n$  Molekülen Wasser und der Quotient  $\frac{L_0 - L_n}{n}$  die mittlere Wärmeentwicklung bei der Aufnahme von 1 Molekül Wasser. Die Entwässerung der Salze geschah in einem größeren Trockenapparat, dessen Temperatur genau geregelt werden konnte. Um den Wassergehalt so nahe wie möglich einer ganzen Anzahl von Molekülen zu bringen, wurde ein bestimmtes Gewicht des Salzes abgewogen und das Entwässern unterbrochen, wenn der Gewichtsverlust sich dem gewünschten näherte. Der Wassergehalt wurde alsdann durch Analyse festgestellt. Aus den beobachteten Wärmeentwickelungen wurden auch solche für je eine ganze Anzahl von Wassermolekülen berechnet.

| Salz                                                                                | $n$   | Lösungswärme |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------------|
| Pyrophosphorsaures Natron, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7, n \text{ H}_2\text{O}$ | 0     | + 11850      |
| "                                                                                   | 1,480 | + 8249       |
| "                                                                                   | 5,074 | — 128        |
| "                                                                                   | 5,962 | — 2189       |
| "                                                                                   | 10,00 | — 11670      |
| Phosphorsaures Natron, $\text{Na}_2\text{HPO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$             | 0     | + 5640       |
| "                                                                                   | 2     | — 890        |
| "                                                                                   | 2,02  | — 486        |
| "                                                                                   | 7,55  | — 12870      |
| "                                                                                   | 9,98  | — 18270      |
| "                                                                                   | 12    | — 22830      |
| Schwefelsaures Natron, $\text{Na}_2\text{SO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$              | 0     | + 460        |
| "                                                                                   | 0,88  | — 1454       |
| "                                                                                   | 1     | — 1900       |
| "                                                                                   | 1,10  | — 2090       |
| "                                                                                   | 1,78  | — 3286       |
| "                                                                                   | 2,85  | — 4868       |
| "                                                                                   | 5,84  | — 10020      |
| "                                                                                   | 10    | — 18760      |

| Salz                                                                 | n             | Lösungswärme |
|----------------------------------------------------------------------|---------------|--------------|
| Kohlensaures Natron, $\text{Na}_2\text{CO}_3, n \text{ H}_2\text{O}$ | 0             | + 5686       |
| "                                                                    | 1             | + 2254       |
| "                                                                    | 2             | + 20         |
| "                                                                    | 3             | — 2089       |
| "                                                                    | 4             | — 4198       |
| "                                                                    | 5             | — 6684       |
| "                                                                    | 6             | — 8416       |
| "                                                                    | 7             | — 10765      |
| "                                                                    | 8             | — 12684      |
| "                                                                    | 9             | — 14898      |
| "                                                                    | 10            | — 16160      |
| Kohlensaures Kali, $\text{K}_2\text{CO}_3, n \text{ H}_2\text{O}$    | 0             | + 6490       |
| "                                                                    | $\frac{1}{2}$ | + 4280       |
| "                                                                    | $\frac{2}{3}$ | — 380        |
| Schwefelsaures Cadmiumoxyd, $\text{CdSO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$   | 0             | + 10740      |
| "                                                                    | 1             | + 6050       |
| "                                                                    | $\frac{2}{3}$ | + 2660       |
| Schwefelsaure Magnesia, $\text{MgSO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$       | 0             | + 20280      |
| "                                                                    | 1             | + 18800      |
| "                                                                    | 2             | + 11050      |
| "                                                                    | 3             | + 7450       |
| "                                                                    | 4             | + 4240       |
| "                                                                    | 5             | + 2010       |
| "                                                                    | 6             | — 100        |
| "                                                                    | 7             | — 3800       |
| Schwefelsaures Zinkoxyd, $\text{ZnSO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$      | 0             | + 18484      |
| "                                                                    | 1             | + 9950       |
| "                                                                    | 2             | + 7604       |
| "                                                                    | 3             | + 5258       |
| "                                                                    | 4             | + 3518       |
| "                                                                    | 5             | + 1835       |
| "                                                                    | 6             | — 848        |
| "                                                                    | 7             | — 4260       |
| Schwefelsaures Kupferoxyd, $\text{CuSO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$    | 0             | + 15800      |
| "                                                                    | 1             | + 9840       |
| "                                                                    | 2             | + 6090       |
| "                                                                    | 3             | + 2840       |
| "                                                                    | 4             | + 660        |
| "                                                                    | 5             | — 2750       |



| Sals                                                                                      | n | Lösungswärme |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|---|--------------|
| Schwefelsaures Manganoxydul, $\text{MnSO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$                       | 0 | + 13790      |
| "                                                                                         | 1 | + 7800       |
| "                                                                                         | 2 | + 6200       |
| "                                                                                         | 3 | + 4200       |
| "                                                                                         | 4 | + 2240       |
| "                                                                                         | 5 | + 40         |
| Schwefels. Magnesia-Kali, $\text{MgSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$   | 0 | + 10600      |
| "                                                                                         | 1 | + 6122       |
| "                                                                                         | 2 | + 741        |
| "                                                                                         | 3 | — 2088       |
| "                                                                                         | 4 | — 5160       |
| "                                                                                         | 5 | — 7954       |
| "                                                                                         | 6 | — 10024      |
| Schwefels. Zinkoxyd-Kali, $\text{ZnSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$   | 0 | + 7909       |
| "                                                                                         | 1 | + 4055       |
| "                                                                                         | 2 | + 446        |
| "                                                                                         | 3 | — 2634       |
| "                                                                                         | 4 | — 5010       |
| "                                                                                         | 5 | — 9176       |
| "                                                                                         | 6 | — 11900      |
| Schwefels. Kupferoxyd-Kali, $\text{CuSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$ | 0 | + 9396       |
| "                                                                                         | 1 | + 4102       |
| "                                                                                         | 2 | — 1210       |
| "                                                                                         | 3 | — 4295       |
| "                                                                                         | 4 | — 7197       |
| "                                                                                         | 5 | — 10460      |
| "                                                                                         | 6 | — 13570      |
| Schwef. Manganoxydul-Kali, $\text{MnSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, n \text{ H}_2\text{O}$  | 0 | + 6381       |
| "                                                                                         | 1 | + 1766       |
| "                                                                                         | 2 | — 3914       |
| "                                                                                         | 3 | — 4601       |
| "                                                                                         | 4 | — 6435       |
| Chlornatrium-Platinchlorid, $\text{Na}_2\text{PtCl}_6, n \text{ H}_2\text{O}$             | 0 | + 8540       |
| "                                                                                         | 1 | + 4220       |
| "                                                                                         | 2 | — 100        |
| "                                                                                         | 3 | — 2640       |
| "                                                                                         | 4 | — 5180       |
| "                                                                                         | 5 | — 7905       |
| "                                                                                         | 6 | — 10630      |

| Salz                                                   | n    | Lösungswärme |
|--------------------------------------------------------|------|--------------|
| Chlorstrontium, $\text{SrCl}_2, n \text{ H}_2\text{O}$ | 0    | + 11140      |
| "                                                      | 1    | + 5880       |
| "                                                      | 2    | + 2077       |
| "                                                      | 3    | — 887        |
| "                                                      | 4    | — 2886       |
| "                                                      | 5    | — 5164       |
| "                                                      | 6    | — 7500       |
| Chlorcalcium, $\text{CaCl}_2, n \text{ H}_2\text{O}$   | 0    | + 17410      |
| "                                                      | 1,67 | + 10800      |
| "                                                      | 1,98 | + 10036      |
| "                                                      | 2,75 | + 6927       |
| "                                                      | 3,49 | + 8752       |
| "                                                      | 3,76 | + 2970       |
| "                                                      | 6    | — 4340       |
| Chlorbaryum, $\text{BaCl}_2, n \text{ H}_2\text{O}$    | 0    | + 2070       |
| "                                                      | 1    | — 1100       |
| "                                                      | 2    | — 4930       |
| Bromstrontium, $\text{SrBr}_2, n \text{ H}_2\text{O}$  | 0    | + 16110      |
| "                                                      | 1    | + 9960       |
| "                                                      | 2    | + 6160       |
| "                                                      | 3    | + 3060       |
| "                                                      | 4    | — 40         |
| "                                                      | 5    | — 3200       |
| "                                                      | 6    | — 7200       |
| Chlormagnesium, $\text{MgCl}_2, n \text{ H}_2\text{O}$ | 0    | + 85920      |
| "                                                      | 3    | + 15190      |
| "                                                      | 4    | + 9990       |
| "                                                      | 5    | + 6470       |
| "                                                      | 6    | + 2950       |

In folgender Tabelle giebt die erste Spalte die Formel des fraglichen Salzes, die zweite die Anzahl Wassermoleküle, welche das krystallisirte Salz enthält und die dritte Spalte die *mittlere Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Mol. Wasser*. Wird diese GröÙe mit der Anzahl von Wassermolekülen multiplicirt, so erhält man die ganze Wärmeentwicklung bei der Aufnahme des Krystallisationswassers. Die Salze sind nach der GröÙe der mittleren Wärmeentwicklung geordnet; die Temperatur ist etwa 18°.

| Salz.                                            | Anzahl der Wassermolek. | Mittlere Wärmeentwicklung bei der Aufnahme eines Wassermoleküls. | Salz.                                         | Anzahl der Wassermolek. | Mittlere Wärmeentwicklung bei der Aufnahme eines Wassermoleküls. |
|--------------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------------|
| MgCl <sub>2</sub>                                | 6                       | 5495                                                             | PtNa <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>             | 6                       | 8195                                                             |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>                   | $\frac{3}{2}$           | 4580                                                             | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | 2                       | 8140                                                             |
| BaBr <sub>2</sub>                                | 2                       | 4555                                                             | SrCl <sub>2</sub>                             | 6                       | 8107                                                             |
| CaBr <sub>2</sub>                                | 6                       | 4267                                                             | PtNa <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>             | 6                       | 8090                                                             |
| SrBr <sub>2</sub>                                | 6                       | 3885                                                             | AuCl <sub>3</sub>                             | 2                       | 8070                                                             |
| CuK <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 6                       | 3828                                                             | CdSO <sub>4</sub>                             | $\frac{3}{2}$           | 8080                                                             |
| FeCl <sub>2</sub>                                | 4                       | 3788                                                             | SnCl <sub>2</sub>                             | 2                       | 2860                                                             |
| CuSO <sub>4</sub>                                | 5                       | 3710                                                             | CaNa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>              | 4                       | 2800                                                             |
| CaCl <sub>2</sub>                                | 6                       | 3628                                                             | MnSO <sub>4</sub>                             | 5                       | 2750                                                             |
| MnCl <sub>2</sub>                                | 4                       | 3618                                                             | Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 1                       | 2640                                                             |
| MgSO <sub>4</sub>                                | 7                       | 3588                                                             | NaJ                                           | 2                       | 2615                                                             |
| CoCl <sub>2</sub>                                | 6                       | 3532                                                             | JO <sub>2</sub> H                             | 1                       | 2550                                                             |
| BaCl <sub>2</sub>                                | 2                       | 3500                                                             | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>              | 12                      | 2372                                                             |
| CuCl <sub>2</sub>                                | 2                       | 3455                                                             | Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 10                      | 2352                                                             |
| MgK <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 6                       | 3437                                                             | NaBr                                          | 2                       | 2360                                                             |
| NiCl <sub>2</sub>                                | 6                       | 3388                                                             | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>               | 10                      | 2180                                                             |
| ZnK <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 6                       | 3302                                                             | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 10                      | 1922                                                             |
| ZnSO <sub>4</sub>                                | 7                       | 3242                                                             | SrN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>               | 4                       | 1920                                                             |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>     | 2                       | 3210                                                             | CdBr <sub>2</sub>                             | 4                       | 1982                                                             |
| MnK <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | 4                       | 3204                                                             | CdCl <sub>2</sub>                             | 2                       | 1125                                                             |

Die *mittlere Wärmeentwicklung* ist demnach sehr verschieden groß; den höchsten Werth zeigt das Chlormagnesium, 5495, den kleinsten das Chlorcadmium, 1125. Mit Ausnahme der letzten GröÙe ist die Wärmeentwicklung stets größer als die latente Wärme des Eises.

Aus den obigen Lösungswärmen der Salze bei verschiedenem Wassergehalt leiten sich auch folgende *Wärmeentwicklungen bei Aufnahme des n-ten Wassermoleküls* ab, deren Zusammenstellung die vergleichende Betrachtung der stattfindenden Beziehungen und Unterschiede nahe legen soll :

## Wärmeentwicklung bei der Aufnahme des n-ten Wassermoleküls.

| n  | $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 12\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{SO}_4, 10\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ |
|----|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 1  | 2.3015                                          | 10.2852                                                 | 2860                                           | 3882                                           |
| 2  |                                                 |                                                         |                                                | 2234                                           |
| 3  |                                                 |                                                         |                                                | 2109                                           |
| 4  |                                                 |                                                         |                                                | 2109                                           |
| 5  |                                                 |                                                         |                                                | 2436                                           |
| 6  | 10.2244                                         |                                                         | 9.1878                                         | 1782                                           |
| 7  |                                                 |                                                         |                                                | 2349                                           |
| 8  |                                                 |                                                         |                                                | 1869                                           |
| 9  |                                                 |                                                         |                                                | 1764                                           |
| 10 |                                                 |                                                         |                                                | 1764                                           |
| 11 |                                                 |                                                         |                                                | —                                              |
| 12 |                                                 |                                                         |                                                | —                                              |
| Σ. | 28470                                           | 28520                                                   | 19220                                          | 21800                                          |

| n  | $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ | $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ | $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$ | $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ | $\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ |
|----|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1  | 2.4320                     | 2.4980                               | 2.3731                               | 2.5308                               | 2.4647                               |
| 2  |                            |                                      |                                      |                                      |                                      |
| 3  | 2.2540                     | 2.2950                               | 2.2728                               | 2.2998                               | 2.1760                               |
| 4  |                            |                                      |                                      |                                      |                                      |
| 5  | 2.2725                     | 2.2480                               | 2.3445                               | 2.3184                               | —                                    |
| 6  |                            |                                      |                                      |                                      |                                      |
| Σ. | 19170                      | 20620                                | 19808                                | 22970                                | 12820                                |

| n        | $\text{SrCl}_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$ | $\text{SrBr}_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$ | $\text{CaCl}_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$ | $\text{BaCl}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$ | $\text{MgCl}_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$ |
|----------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| 1        | 5260                                   | 6150                                   | } 4.3850                               | 3170                                   | } 20780                                |
| 2        | 3900                                   | 3800                                   |                                        | 3830                                   |                                        |
| 3        | } 2.2460                               | 2.3100                                 |                                        | —                                      |                                        |
| 4        |                                        |                                        | —                                      | 5200                                   |                                        |
| 5        | } 2.2330                               | 3160                                   | } 2.3175                               | —                                      | } 2.3520                               |
| 6        |                                        | 4000                                   |                                        | —                                      |                                        |
| $\Sigma$ | 18640                                  | 23310                                  | 21450                                  | 7000                                   | 32970                                  |

| n  | MgSO <sub>4</sub> | MnSO <sub>4</sub> | ZnSO <sub>4</sub> | CuSO <sub>4</sub> |
|----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1  | 6980              | 5990              | 8480              | 6460              |
| 2  | 2800              | 1600              | 2. 2846           | 2. 3250           |
| 3  | 2. 8400           | 2. 1980           |                   |                   |
| 4  |                   |                   | 1745              | 2180              |
| 5  | 2. 2170           | 2200              | 2. 2178           | 3410              |
| 6  |                   | —                 |                   | —                 |
| 7  | 8660              | —                 | 3417              | —                 |
| Σ. | 24080             | 13750             | 22690             | 13550             |

J. Thomsen (1) hat folgende *Lösungswärmen von Thalliumverbindungen* abgeleitet :

$$(\text{Tl}_2\text{O}, \text{Aq}) = - 3080 \text{ cal}$$

$$(\text{Tl}_2\text{S}, \text{Aq}) = - 38770$$

$$(\text{TlCl}, \text{Aq}) = - 10100$$

$$(\text{TlBr}, \text{Aq}) = - 18750$$

$$(\text{TlJ}, \text{Aq}) = - 17850.$$

Berthelot (2) hat folgende *Lösungswärmen und Verbindungs Wärmen* bestimmt :

*Borsäure :*

$$\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} (124 \text{ g}) + 400 \text{H}_2\text{O} \text{ bei } 13,6^\circ \dots - 9620$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{äquival. Menge von Na}_2\text{O} (1 \text{ Äq. in 2 l}) \text{ bei } 13,5^\circ \dots + 10600$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 \text{ gelöst} + \dots + 30200$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 \text{ wasserfrei} + \dots + 27460.$$

Hieraus leitet man ab :

$$\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \text{ flüssig} = \text{B}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O} \text{ kryst.} \dots + 16800$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \text{ fest} = \text{B}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O} \text{ kryst.} \dots + 12600.$$

*Natriumchromat :*

$$\text{CrO}_4\text{Na}_2, \text{ kalt im Vacuum getrocknet, 1 Thl.} + 40 \text{ bis } 80 \text{ Thl.}$$

$$\text{Wasser bei } 10,5^\circ \dots + 2170$$

$$\text{CrO}_4\text{Na}_2, \text{ bei } 150^\circ \text{ getrocknet, 1 Thl.} + 40 \text{ bis } 80 \text{ Thl. Wasser}$$

$$\text{bei } 10,5^\circ \dots + 2460$$

$$\text{CrO}_4\text{Na}_2, 4 \text{H}_2\text{O, 1 Thl. in } 50 \text{ Thl. Wasser bei } 11^\circ \dots + 7600$$

(1) J. pr. Chem. [2] 119, 13. — (2) Compt. rend. 97, 573; Chem. Centr. 1878, 780.

|                                                                                              |         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| $\text{CrO}_4\text{Na}_2$ , 10 $\text{H}_2\text{O}$ fest, 1 Thl. bei 40 Thl. Wasser bei 10,5 | — 15800 |
| „ flüssig, überschmolzen, „                                                                  | — 8490. |

Hieraus leitet man ab :

|                                                                              |          |
|------------------------------------------------------------------------------|----------|
| $\text{CrO}_4\text{Na}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ flüssig                     | + 9800   |
| „ fest                                                                       | + 4000   |
| $\text{CrO}_4\text{Na}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ flüssig                    | + 18000  |
| „ fest                                                                       | + 3800   |
| $\text{CrO}_4\text{Na}_2$ , 10 $\text{H}_2\text{O}$ , Schmelzwärme bei 10,5° | — 12820  |
| „ „ „ „ 23°                                                                  | — 18400. |

*Natriumdiacetat :*

|                                                                                                          |        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ , 1 Thl. in 50 Thl. Wasser bei 23° | + 3740 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|

Daraus folgt :

|                                                                               |        |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------|
| $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ flüssig + $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ | + 5200 |
| „ fest + „                                                                    | + 200. |

Diese Bildungswärme ist geringer als diejenige des Triacetats : + 11000, woraus sich die grössere Neigung zur Bildung der letzteren Verbindung erklärt.

F. Morges (1) hat einige thermische Beobachtungen bezüglich der *Chromsäure* und Chromate mit dem Favre'schen Quecksilbercalorimeter angestellt. Bei der sonstigen Analogie von Schwefelsäure und Chromsäure kennt man kein saures Chromat, während die Disulfate leicht darstellbar sind; ferner bilden die Dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{M}_2$  häufig die Umsetzungsproducte der Chromate und werden beim Lösen in Wasser nicht zersetzt, während die Anhydrosulfate, wie  $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$ , sich nur unter ganz besonderen Bedingungen bilden und bei Gegenwart von Wasser nicht bestehen können.

Verbindungswärmen der Chromsäure mit Wasser,

|                                                                         |         |
|-------------------------------------------------------------------------|---------|
| $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$                                     | 580 cal |
| $\text{CrO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$                           | 340     |
| $\text{CrO}_4\text{H}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$       | 260     |
| $\text{CrO}_4\text{H}_2, 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$     | 135     |
| $\text{CrO}_4\text{H}_2, 3 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$     | 171     |
| $\text{CrO}_4\text{H}_2, 4 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$     | 80      |
| $\text{CrO}_4\text{H}_2, 5 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$     | 35      |
| $\text{CrO}_4\text{H}_2, 5 \text{H}_2\text{O} + 25 \text{H}_2\text{O}$  | 500     |
| $\text{CrO}_4\text{H}_2, 30 \text{H}_2\text{O} + 25 \text{H}_2\text{O}$ | 210.    |

(1) Compt. rend. 86, 1443; Chem. Centr. 1878, 572.

Die sehr regelmäßige Curve, welche die Wärmeerscheinungen bei der Wässerung des Chromsäureanhydrids darstellt, bietet für  $4\text{H}_2\text{O}$  eine größte Ordinate, was auf das Bestehen eines Chromsäurehydrats deutet.

Lösungswärmen des Kalium-Chromats, -Dichromats, -Chlorochromats.



\*) Thomsen fand — 17030.

Für die nachfolgenden Neutralisationsversuche enthielten die Lösungen 1 Mol. Basishydrat in 2 l Wasser und 1 Mol. Säure in 4 l. Der Zusatz eines dritten halben Moleküls Base hatte keine Wärmewirkung.

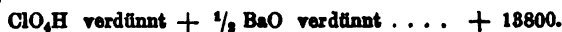
|               | HOK   | HONa    | HONH <sub>4</sub> |
|---------------|-------|---------|-------------------|
| Erste Hälfte  | 6246  | 6519 *) | 6747              |
| Zweite Hälfte | 5128  | 5316 *) | 5468              |
| Im Ganzen     | 11369 | 11835   | 12210 cal.        |

\*) Thomsen fand 6567 und 5793 cal; vgl. JB. f. 1870, 118, 119.

Berthelot (1) giebt folgende *Bildungswärmen* der einfachsten *Hydrate der Wasserstoffsäuren* (2) :

| Hydrat                     | Bildungswärme |            |
|----------------------------|---------------|------------|
|                            | des flüssigen | des festen |
| HCl + 2 H <sub>2</sub> O   | 11600 cal     | 14100 cal  |
| HBr + 2 H <sub>2</sub> O   | 14200         | —          |
| HJ + 3 H <sub>2</sub> O    | 15600         | —          |
| HBr + 4,5 H <sub>2</sub> O | 17500         | —          |
| HJ + 4,5 H <sub>2</sub> O  | 17000         | —          |
| HCl + 6,5 H <sub>2</sub> O | 14000         | —          |

Nach Berthelot (3) entwickelt die in viel Wasser gelöste *Ueberchlorsäure* mit den in viel Wasser gelösten *Basen*, wenn das Salz gelöst bleibt, nahezu die gleiche Wärmemenge wie die Salzsäure mit den nämlichen Basen unter den nämlichen Verdünnungsverhältnissen. Z. B. bei 15° :



(1) Compt. rend. 88, 279; Ann. chim. phys. [5] 14, 368; Chem. Centr. 1878, 202. — (2) Betrefflich der Darstellung der neuen siehe Berthelot, diesen JB. unter anorg. Chemie. — (3) Bull. soc. chim. [2] 29, 4.

W. Louguinine (1) hat das *thermochemische Verhalten* einiger *Substitutionsproducte* der *Essigsäure* und der *Benzoesäure* untersucht.

|                                                                                        |                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| <i>Monochloressigsäure</i> , 94,5 g in 2 l + Na <sub>2</sub> O, 31 g in 2 l . . . .    | +14354             |
| " " in 4 l + " " " " " " . . . .                                                       | +14441             |
| " ungelöst + " " " " " " . . . .                                                       | +11972             |
| " Lösungswärme hiernach . . . .                                                        | - 2426             |
| " " direct gefunden . . . .                                                            | - 2331             |
| <i>Trichloressigsäure</i> , 1 Mol. in 4 l + Na <sub>2</sub> O, 1 Mol. in 2 l . . . .   | +14056             |
| " fest + " gelöst . . . .                                                              | +17055             |
| " " + K <sub>2</sub> O " . . . .                                                       | +17185             |
| " Lösungswärme hiernach . . . .                                                        | + 3001             |
| " " direct gefunden . . . .                                                            | + 2894             |
| Natriumtrichloracetat, 1 Thl. + 45 Thl. Wasser . . . .                                 | + 1738             |
| 1 Vol. dieser Lösung + 1/2 Vol. " . . . .                                              | + 227              |
| Natriumtrichloracetat, Bildungswärme aus den festen Bestandthl. .                      | +26448             |
| Natriumacetat, " " " " " " . . . .                                                     | +18800 (Berthelot) |
| <i>Glycocoll</i> (Amidoessigsäure), 1 Mol. in 2 l + Na <sub>2</sub> O, 1 Mol. in 2 l + | 2991               |
| Zersetzung des gebildeten Salzes durch HCl, 18,25 g in 2 l . . .                       | +10955             |
| Daher die Bildungswärme des Salzes . . . . .                                           | + 2745             |
| Einw. v. HCl auf das durch HCl aus d. Natriumsalz befreite Glycocoll +                 | 1074               |
| Zweite Einwirkung von HCl . . . . .                                                    | + 20               |
| Glycocoll, 1 Mol. in 2 l + HCl, 1 Mol. in 2 l . . . . .                                | + 980              |
| Zersetzung der gebildeten Verbindung durch Na <sub>2</sub> O . . . . .                 | +12852             |
| Daher für die Verbindung mit HCl = 13700 - 12852 . . . .                               | + 848              |
| Natriumglycocollat, 1 Mol. in 4 l, 1 Vol. + 1 Vol. Wasser . . .                        | - 12               |
| Glycocoll, 1 Thl. + Wasser 50 Thl. . . . .                                             | - 3580             |
| <i>Alania</i> , 1 Mol. in 8 l + Na <sub>2</sub> O, 1 Mol. in 2 l . . . . .             | + 2467             |
| " " + HCl " . . . . .                                                                  | + 896.             |

Die für die nachverzeichneten Versuche angewandte *Amidobenzoesäure* schmolz bei 172° (*Metasäure*) :

| Stanz                  | Natron | Salz   | Nitrobenzoesäure | Benzoesäure | Amidobenzoesäure |
|------------------------|--------|--------|------------------|-------------|------------------|
| gelöst                 | gelöst | gelöst | + 12804          | + 13500     | + 9270           |
| fest                   | "      | "      | + 7710           | + 700       | + 5110           |
| gelöst                 | "      | fest   | + 14074          | + 12700     | + 7874           |
| fest                   | "      | fest   | + 8980           | + 6200      | + 8725           |
| Alle Körper wasserfrei |        |        | + 18720          | + 16000     | + 13509.         |

(1) *Cómp. rend.* 96, 1829; *Chem. Centr.* 1878, 1829; *Ann. chim. phys.*

[5] 13, 251 u. 257.



Derselbe (1) hat das *thermochemische Verhalten* einiger *Phenolderivate* untersucht :

|                                                                | Substanz                | Natron | Salz   |                    |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------|--------|--------|--------------------|
| <i>Mononitrophenol</i> ,<br>flüchtig<br>( <i>Ortho</i> -)      | gelöst                  | gelöst | gelöst | + 9337             |
|                                                                | fest                    | gelöst | gelöst | + 3009             |
|                                                                | gelöst                  | gelöst | fest   | + 12612            |
|                                                                | fest                    | gelöst | fest   | + 284              |
|                                                                | Alles wasserfrei        |        |        | + 16047.           |
| <i>Mononitrophenol</i> ,<br>nicht flüchtig<br>( <i>Para</i> -) | ungelöst                | gelöst | gelöst | + 4090             |
|                                                                | gelöst                  | gelöst | gelöst | + 8927             |
|                                                                | Lösungswärme von 1 Mol. |        |        | + 8850 (indirect). |
|                                                                |                         |        |        | - 4837             |
| <i>Mononitrophenol</i> ,<br>( <i>Meta</i> : 215°)              | ungelöst                | gelöst | gelöst | + 7165             |
|                                                                | gelöst                  | gelöst | gelöst | + 7820             |
|                                                                | Lösungswärme von 1 Mol. |        |        | + 655.             |
|                                                                |                         |        |        |                    |
| <i>Dichlorphenol</i> ,<br>(213 bis 215°)                       | fest                    | gelöst | gelöst | + 4773             |
|                                                                | gelöst                  | gelöst | gelöst | + 9064             |
|                                                                | Lösungswärme von 1 Mol. |        |        | - 4291.            |

Die nachstehende Tabelle giebt eine Vergleichung mit dem Phenol und der Pikrinsäure, welche von Berthelot untersucht worden sind. Dabei sind das Natron, die Säure und das Salz in gelöster Form vorausgesetzt :

| Substanz             | Neutralisationswärme durch Natron |
|----------------------|-----------------------------------|
| Phenol               | + 7400 cal                        |
| Orthomononitrophenol | + 9337                            |
| Paramononitrophenol  | + 8890                            |
| Metamonochlorphenol  | + 7820                            |
| Dichlorphenol        | + 9064                            |
| Pikrinsäure          | + 13800.                          |

Berthelot (2) hat die *Bildungswärmen der Erdphosphate* bestimmt durch Messung der Wärmemengen, welche frei werden, wenn man zu gelöster Phosphorsäure die drei alkalischen Erden in gelöstem Zustande nach steigenden Aequivalenten der letzteren zufügt :

(1) Compt. rend. 88, 1392; Ann. chim. phys. [5] 12, 263. — (2) Compt. rend. 87, 575; Chem. Centr. 1878, 781.

$\text{PO}_4\text{H}_3$  (1 Aeq. in 6 l bei  $16^\circ$ ) :

|                                                        |                                                        |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| $\frac{1}{2}\text{CaO}$ gelöst ... + 14800             | $\frac{1}{2}\text{SrO}$ gelöst ... + 15050             |
| + $\text{CaO}$ „ ... + 24500                           | + $\text{SrO}$ „ ... + 25300                           |
| $\frac{3}{2}\text{CaO}$ „ ... + 29200 bis 30400        | $\frac{3}{2}\text{SrO}$ „ ... + 30800                  |
| 4te u. 5te $\frac{1}{2}\text{CaO}$ gel. + 600 ungefähr | 4te u. 5te $\frac{1}{2}\text{SrO}$ gel. + 700 ungefähr |
| + $\frac{1}{2}\text{BaO}$ gelöst . . . . + 15000       |                                                        |
| + $\text{BaO}$ „ . . . . + 25400                       |                                                        |
| + $\frac{3}{2}\text{BaO}$ „ . . . . + 30400            |                                                        |
| 4te u. 5te $\text{BaO}$ gelöst . . . + 600 ungefähr.   |                                                        |

Isambert (1) hat die *Verbindungswärme der Metallchloride mit Ammoniak* bestimmt durch Auflösen der Verbindungen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure im Berthelot'schen Calorimeter. Die Wärmeentwicklung betrug für 1 Aeq. = 17 g verbundenes Ammoniak bei  $\text{AgCl}$ ,  $3\text{NH}_3 = 10540$  cal; bei  $2\text{AgCl}$ ,  $3\text{NH}_3 = 11580$  cal. Da unter gewöhnlichem Druck bei  $20^\circ$  die erstere Verbindung sich zersetzt und die zweite liefert, so darf man  $\text{AgCl}$ ,  $3\text{NH}_3$  betrachten als eine Vereinigung von  $2\text{AgCl}$ ,  $3\text{NH}_3$  mit  $3\text{NH}_3$ , wobei also für 1 Aeq. Ammoniak 9500 cal entbunden würden. Für 1 Aeq. Ammoniak betrug die Wärmeentbindung bei  $\frac{1}{2}(\text{ZnCl}_2, 2\text{NH}_3) = 22080$  cal, bei  $\frac{1}{4}(\text{ZnCl}_2, 4\text{NH}_3) = 16990$  cal, bei  $\frac{1}{6}(\text{ZnCl}_2, 6\text{NH}_3) = 14980$  cal; bei  $\frac{1}{2}(\text{CaCl}_2, 2\text{NH}_3) = 14030$  cal, bei  $\frac{1}{4}(\text{CaCl}_2, 4\text{NH}_3) = 12160$  cal, bei  $\frac{1}{8}(\text{CaCl}_2, 8\text{NH}_3) = 11030$  cal. Die Verbindungswärme ist um so größer, eine je höhere Temperatursteigerung man zur Erzielung gleicher Dissoziationsspannungen, z. B. von 760 mm, bedarf. Die Verbindungswärme des  $\text{ZnCl}_2$  mit  $6\text{NH}_3$  übersteigt selbst die Bildungswärme des Salmiaks. Demgemäß treibt ganz trockenes Chlorzink, welches durch Einwirkung von trockenem Chlor auf das Metall frisch bereitet wurde, beim Zusammenschmelzen mit frisch sublimirtem Salmiak reichlich Chlorwasserstoff aus, indem es den Salmiak zersetzt, aber nur theilweise bis zum baldigen Eintritt eines Gleichgewichtszustandes.

(1) Compt. rend. 56, 968.

J. Ogier (1) hat die *Bildungswärme des Phosphor- und Arsenwasserstoffs* bestimmt. Derselbe fand :



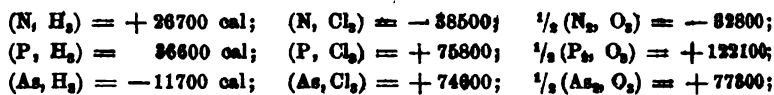
Nun ist  $\frac{5}{2} (\text{H}_2, \text{O}) = 147500$ ;  $\frac{1}{2} (\text{P}_2, \text{O}_5) \text{ gelöst} = 202700$  (Thomson);  $8 (\text{H}, \text{Br}) = 236000$  (Berthelot); daher ist die Bildungswärme des *Phosphorwasserstoffs*  $\text{PH}_3$  :

$$(\text{P}, \text{H}_3) = 202700 + 236000 - 147500 - 254800 = + 36600 \text{ cal.}$$

Ferner wurde gefunden :

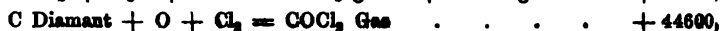


daher ist die Bildungswärme des *festen Phosphorwasserstoffs*  $\text{P}_2\text{H}$  :  $(\text{P}_2, \text{H}) = 66700 \text{ cal.}$  Bei der Einwirkung von Brom auf 1 Aeq. Arsenwasserstoff wurden 212900 cal entbunden; daher ist die Bildungswärme des *Arsenwasserstoffs*  $\text{AsH}_3$  :  $(\text{As}, \text{H}_3) = -11700 \text{ cal.}$  Folgende vergleichende Zusammenstellung :



erklärt die bekannten Verschiedenheiten des chemischen Verhaltens.

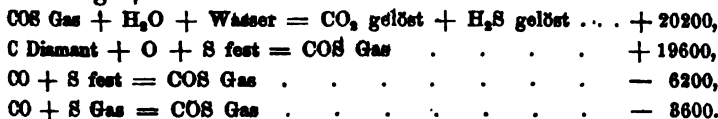
Berthelot (2) hat die *Bildungswärme des Kohlenoxychlorids* und des *Kohlenoxysulfids* bestimmt. Das *Kohlenoxychlorid* wurde durch verdünnte Kalilauge in der Calorimeterflasche absorbirt und das gebundene Chlor gewogen. Die dabei entbundene Wärme betrug für  $\text{COCl}_2 = 99 \text{ g} : + 112200 \text{ cal.}$  Daraus leitet sich ab :



Mit gasförmigem *Kohlenoxysulfid* wurde in gleicher Weise verfahren, nur der Apparat vorher und nachher mit Stickstoff gefüllt und während der Absorption heftig bewegt. Es wurde die Umsetzung  $\text{COS} + 2 \text{K}_2\text{O} = \text{CO}_2\text{K}_2 + \text{K}_2\text{S}$  vorausgesetzt.

(1) Compt. rend. 87, 210; Chem. Centr. 1878, 618. — (2) Compt. rend. 87, 571; Chem. Centr. 1878, 778; Ann. chim. phys. [5] 18, 129.

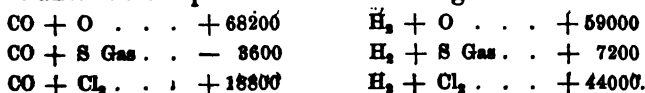
Als thermische Bestätigung ergaben sich bei der Fällung durch verdünntes Bleiacetat + 6800 cal, d. i. genau der Unterschied zwischen der Bildungswärme des Bleiacetats + 6500 und derjenigen des Schwefelbleis aus Bleioxyd + 13300. Das Gewicht des absorbierten Oxydsulfids wurde berechnet aus der vermittelst titrierter Jodlösung bestimmten Schwefelwasserstoffmenge in der mit Essigsäure angesäuerten verdünnten Lösung. Die Wärmeentbindung durch die Einwirkung des Kohlenoxysulfidgases auf Kali betrug + 48040 cal. Daraus leitet sich ab :



Die letzte negative Zahl entspricht der geringen Beständigkeit des Kohlenoxysulfidgases. Seine Umwandlung in Schwefelkohlenstoff und Kohlendioxyd würde bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr entwickeln :



Bekanntlich vollzieht sich diese Reaction leicht in der Rothgluth. Nachfolgende Zusammenstellung vergleicht die Verbindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff mit den vorhergehenden und mit allen die entsprechenden Verbindungen des Wasserstoffs :



J. Thomsen (1) theilt folgende *Bildungswärmen der Schwefelmetalle* mit :

#### Bildungswärme der Schwefelmetalle.

##### a. In Wasser lösliche Schwefelmetalle.

| Reaction                  | Wärmeentwicklung | Reaction                                   | Wärmeentwicklung |
|---------------------------|------------------|--------------------------------------------|------------------|
| (K <sub>2</sub> , S, Aq)  | 113260 cal       | (K, S, H, Aq)                              | 65100 cal        |
| (Na <sub>2</sub> , S, Aq) | 103970           | (Na, S, H, Aq)                             | 60450            |
| (Li <sub>2</sub> , S, Aq) | 115220           | (Li, S, H, Aq)                             | 66080            |
| (Ba, S, Aq)               | 107180           | (Ba, S <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , Aq) | 124160           |
| (Sr, S, Aq)               | 106650           | (Sr, S <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , Aq) | 123680           |
| (Ca, S, Aq)               | 98330            | (Ca, S <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , Aq) | 115360           |
| (H <sub>2</sub> , S, Aq)  | 9260             | (Mg, S <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , Aq) | 114800           |
|                           |                  | (NH <sub>4</sub> , S, H <sub>2</sub> , Aq) | 23890            |

(1) J. pr. Chem. [3] 1899, 1 bis 21.

## b. Unlösliche Schwefelmetalle.

| Reaction                    | Wärmeentwicklung | Reaction              | Wärmeentwicklung |
|-----------------------------|------------------|-----------------------|------------------|
| (Mn, S, n H <sub>2</sub> O) | 46870 cal        | (Ti <sub>2</sub> , S) | 21680 cal        |
| (Zn, S, n H <sub>2</sub> O) | 41550            | (Pb, S)               | 20400            |
| (Cd, S, n H <sub>2</sub> O) | 38950            | (Cu <sub>2</sub> , S) | 20240            |
| (Fe, S, n H <sub>2</sub> O) | 28750            | (Hg, S)               | 16860            |
| (Co, S, n H <sub>2</sub> O) | 21710            | (Ag <sub>2</sub> , S) | 5810             |
| (Ni, S, n H <sub>2</sub> O) | 19870            | (H <sub>2</sub> , S)  | 4510             |

## Vergleichung der Bildungswärme der Oxyde und der Schwefelmetalle :

| R               | (R, O, n H <sub>2</sub> O)    | (R, S, m H <sub>2</sub> O) |
|-----------------|-------------------------------|----------------------------|
| Fe              | 68280 = 3. 22760              | 28750                      |
| Ni              | 60840 = 3. 20280              | 19870                      |
| Co              | 63400 = 3. 21133              | 21710                      |
| Mn              | 94770 = 2. 47385              | 46870                      |
| Zn              | 82680 = 2. 41340              | 41550                      |
| Cd              | 65680 = 2. 32840              | 38950                      |
| Ti <sub>2</sub> | 42240 = 2. 21120              | 21680                      |
| Cu <sub>2</sub> | 40810 = 2. 20405              | 20240                      |
| Hg              | 30660 = 2. 15330              | 16860                      |
| Ag <sub>2</sub> | 5900 = 1. 5900                | 5810                       |
| Pb              | 50800 = $\frac{5}{2}$ . 20120 | 20400                      |

## Wärmeentwicklung bei der Zersetzung salpeters. Salze durch Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung :

| R               | (R, S, n H <sub>2</sub> O) | (R, O, N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Aq) | (RN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Aq, SH <sub>2</sub> Aq) |
|-----------------|----------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Mn              | 46870                      | 117670                                   | — 12200                                                 |
| Fe              | 28750                      | 89620                                    | — 6770                                                  |
| Ni              | 19870                      | 83370                                    | — 4900                                                  |
| Co              | 21710                      | 84490                                    | — 3680                                                  |
| Zn              | 41550                      | 102510                                   | — 1860                                                  |
| Cd              | 38950                      | 86000                                    | + 7050                                                  |
| Pb              | 20400                      | 68070                                    | + 11480                                                 |
| Ti <sub>2</sub> | 21680                      | 66540                                    | + 14190                                                 |
| Cu              | 9780                       | 52410                                    | + 16420                                                 |
| Hg              | 16860                      | 37820                                    | + 38640                                                 |
| Ag <sub>2</sub> | 5810                       | 16780                                    | + 47680.                                                |

### Wärmeentwicklung bei der Zersetzung der Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff.

|                                                  | Thomsen. | Favre und<br>Silbermann. | Berthelot. |
|--------------------------------------------------|----------|--------------------------|------------|
| $(\text{MnO}_2\text{H}_2, \text{SH}_2\text{Aq})$ | 10700    | —                        | 10200      |
| $(\text{FeO}_2\text{H}_2, \text{SH}_2\text{Aq})$ | 14570    | 18580                    | 14600      |
| $(\text{NiO}_2\text{H}_2, \text{SH}_2\text{Aq})$ | 16630    | —                        | —          |
| $(\text{CoO}_2\text{H}_2, \text{SH}_2\text{Aq})$ | 17410    | —                        | —          |
| $(\text{ZnO}_2\text{H}_2, \text{SH}_2\text{Aq})$ | 17970    | 15670                    | 19300      |
| $(\text{CdO}_2\text{H}_2, \text{SH}_2\text{Aq})$ | 27370    | —                        | —          |
| $(\text{PbO}, \text{SH}_2\text{Aq})$             | 29200    | 22850                    | 26600      |
| $(\text{CuO}, \text{SH}_2\text{Aq})$             | 31670    | 32850                    | 31600      |
| $(\text{HgO}, \text{SH}_2\text{Aq})$             | 45300    | —                        | 48700      |
| $(\text{Ti}_2\text{O}_3, \text{SH}_2\text{Aq})$  | 38490    | —                        | —          |
| $(\text{Cu}_2\text{O}, \text{SH}_2\text{Aq})$    | 38530    | —                        | —          |
| $(\text{Ag}_2\text{O}, \text{SH}_2\text{Aq})$    | 58510    | 57520                    | 55800.     |

Berthelot (1) hat in einer Reihe von Mittheilungen die *gegenseitige Verdrängung des Sauerstoffs, Chlors, Broms und Jods aus ihren Verbindungen mit den Metallen, den Metalloiden und dem Wasserstoff* abgehandelt. Diese Austreibungen des einen Elements durch das andere regeln sich nach dem Vorzeichen der Umsetzungswärme. Es hängen die vergleichbaren Einwirkungen der Halogene und des Sauerstoffs auf die verschiedenen Metalle und Metalloide und insbesondere die gegenseitige Verdrängung zwischen dem Jod und Sauerstoff, weder vom Typus noch von der atomistischen noch irgend einer anderen Formel der Verbindungen ab. Aber sie hängen ab von den Wärmemengen, welche entbunden werden durch die directe Verbindung der Metalle oder Metalloide mit äquivalenten Mengen eines jeden der gegnerischen Elemente. Die Kenntniss dieser Wärmemengen reicht aus, um den Sinn, die Besonderheiten und selbst die Umkehrung der Reactionen vorausszusehen. Die Gesammtheit der Erfahrungsthatfachen wird in dieser Hin-

(1) Compt. rend. 33, 628, 787, 859, 920; 37, 575, 667; Chem. Centr. 1878, 251, 813, 827, 876, 781; 1879, 9; Ann. chim. phys. [6] 15, 185 bis 220 und 16, 442 bis 447.

sicht verknüpft durch eine klare und bestimmte Theorie, welche die entgegengesetzten Einwirkungen der Verbindungen unter einander und in Beziehung zu den einfachen Körpern ableitet aus der Kenntniss der Wärmeentwicklung bei der Bildung jeder Verbindung, vorausgesetzt dals man auch die eigenthümlichen Bedingungen des Bestehens dieser einzeln für sich betrachteten Verbindung kenne im festen oder gasförmigen Zustand, wasserfrei, mit Wasser verbunden oder gelöst, mit dem Grad der Beständigkeit oder der Dissociation bei jeder Temperatur, inmitten eines jeden Mittels, d. h. genau unter den Umständen, unter welchen sie vorher besteht oder vielmehr sich während der Reaction selbst bilden mufs. Für die Vereinigung der *eigentlichen Metalle* mit Sauerstoff, Chlor, Bromgas und Jodgas zu festen wasserfreien Verbindungen hat man folgende Wärmeentwicklungen :

| Metall          | $\frac{1}{2}\text{O} = 8$  | Cl = 35,5 | Br = 80      | J = 127      |
|-----------------|----------------------------|-----------|--------------|--------------|
| K               | < 69800 <sup>1)</sup>      | 105000    | 100400       | 85400        |
| Na              | < 67800 <sup>1)</sup>      | 97800     | 99400        | 74300        |
| Ca              | 66000                      | 85100     | 75800        | 59800        |
| Sr              | 65700                      | 92800     | 84000        | nahezu 67000 |
| Mg              | nahezu 74900 <sup>2)</sup> | 75500     | nahezu 70000 | " 54000      |
| Mn              | " 47400 <sup>2)</sup>      | 56000     | " 50000      | " 34000      |
| Fe              | " 34500 <sup>2)</sup>      | 41000     | " 35000      | " 20000      |
| Zn              | 48200                      | 48600     | 48100        | 30000        |
| Cd              | nahezu 38200 <sup>2)</sup> | 46600     | 42100        | 27900        |
| Pb              | 25500                      | 42600     | 38500        | 26400        |
| Cu <sub>2</sub> | 21000                      | 38100     | 30000        | 21900        |
| Hg              | 15500                      | 31400     | 30400        | 22400        |
| Hg <sub>2</sub> | 21100                      | 40900     | 39200        | 29200        |
| Ag              | 3500                       | 29200     | 27700        | 19700.       |

<sup>1)</sup> Diese Zahl bezieht sich auf die Bildung des Hydrats, schliesst also die Vereinigung mit  $\text{HO}^{\frac{1}{2}}$  in sich, welche nach Analogie der alkalischen Erden mindestens 8000 bis 10000 cal ausmacht. — <sup>2)</sup> Diese Zahl begreift die Hydrationswärme in sich, welche nach Analogie des Zinkoxyds (— 1400) und des Bleioxyds (+ 1200) sehr gering ist.

Diese Zahlen gelten für gewöhnliche Temperatur. Würde man sie auf 400 oder 500° beziehen, unter der Voraussetzung, dals die Verbindungen fest bleiben und die Componenten gasförmig, so würde die thermische Abweichung zwischen der Bildung eines Oxyds und derjenigen eines Haloidesalzes um

+ 1000 bis 800 cal im Mittel zu Gunsten des Oxyds wachsen. Nach diesen Werthen muß das gasförmige *Chlor* alle Bromide und Jodide der Metalle zersetzen, wie die Erfahrung bestätigt; es zersetzt sie ebensowohl im gelösten Zustand, wie die Bildungswärmen der gelösten Salze erweisen könnten. Das *Brom* muß ebenfalls alle Jodide, sowohl wasserfrei als gelöst zersetzen. Der *Sauerstoff* giebt zu wechselnden Resultaten Anlaß und ist dadurch zur Erprobung der thermischen Theorie besonders geeignet. Die beiden Erscheinungen, die thermische und die chemische, ändern wiederholt das Zeichen in der Reihe der Metallverbindungen, und zwar gleichzeitig. Das *Chlorgas* muß nach den obigen Zahlen alle wasserfreien *Metalloxyde* der Tabelle zersetzen. Die Erfahrung bestätigt dies bei angemessener Temperaturerhöhung. Die nämliche Reaction findet auch für die Oxyde des Golds und Platins u. s. w. statt. Aber die letzteren sind an sich leicht zersetzbar durch Wärme allein. Wegen einer entsprechenden, wenn auch mehr begrenzten Zersetzung sind auch die Eisen- und Kupferverbindungen von der Tabelle ausgeschlossen worden. Die Oxyde der Erdmetalle und mehrere andere absorbiren schon in der Kälte Chlor, unter Bildung von unterchlorigsauren Salzen und anderen secundären Producten, welche aber bei steigender Temperatur zerstört werden, so daß sich die Reaction auf eine reine und einfache directe Einführung des Chlors für Sauerstoff zurückführt. Die entgegengesetzte Substitution, diejenige des Chlors durch Sauerstoff, kann mit verschiedenen Metallen und Metalloiden statthaben, die saure Chloride bilden, wie Phosphor, Silicium u. s. w., deren Bildungswärme von derjenigen der entsprechenden Oxyde übertroffen wird (1). Das gasförmige *Brom* muß fast alle *Metalloxyde* der Tabelle zersetzen, unter Bildung von Metallbromiden und freiem Sauerstoff. Die Erhitzung dieser Oxyde im Bromdampf reicht aus zu ihrer Umwandlung in Bromide, unter Entbindung von Sauerstoff. Der umgekehrte Ersatz, d. h. derjenige

(1) Siehe diesen JB. weiter unten S. 107 ff.



des Broms durch Sauerstoff, muß sich mit gewissen Metallen und Metalloïden leichter vollziehen als derjenige des Chlors durch Sauerstoff, weil die Wärmeentbindung bei der Vereinigung mit dem nämlichen Element in allen bekannten Fällen für das Brom geringer ist als für das Chlor. Erhitzt man z. B. ein Stück Arsenbromür in trockenem Sauerstoff gegen  $400^{\circ}$ , so entwickelt sich reichlich Brom, während Sauerstoff absorbiert wird. Selbst in der Reihe der eigentlichen Metalle halten sich Sauerstoff und Brom das Gleichgewicht gegenüber dem Zink, indem die Wärmeentwicklungen gegen 400 bis  $500^{\circ}$  nahezu die gleichen sind. Wirklich entbindet ein trockener Sauerstoffstrom Brom aus, bis zur Verflüchtigung erhitztem, Zinkbromid; aber die Reaction ist unvollständig. Bei Magnesiumbromid findet die nämliche Reaction statt, ebenfalls im Einklang mit den wahrscheinlichen Wärmewerthen. Mit den Bromiden von Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, Silber bemerkt man nichts Analoges. Dagegen wird wasserfreies Manganbromür leicht zersetzt durch trockenes Sauerstoffgas gegen Dunkelrothgluth, unter Entwicklung von Brom und Bildung von Manganoxyd. Es kann dies vorausgesehen werden nach den das Chlor betreffenden That-sachen (1), da die Wärme bei der Bromirung der Metalle stets geringer ist als bei der Chlorirung. Die gegenseitigen Verdrängungen zwischen *Jodgas* und *Sauerstoff* verdienen eine ganz besondere Beachtung. In der That sind die aus den Zahlen der Tabelle sich ergebenden Voraussetzungen sehr geeignet zur Erörterung und Prüfung der Theorie vermöge ihrer Verschiedenheit je nach der Natur der Metalle, welche mit den beiden elektronegativen Elementen zusammenkommen. Von Kalium und Natrium muß bei geeigneter Temperatur das Jod den Sauerstoff vollständig verdrängen, wie Gay-Lussac bei Dunkelrothgluth wirklich beobachtet hat. Jedoch kann die entgegengesetzte Reaction wenigstens bis zu einem gewissen Grad beobachtet werden bei niedrigerer Temperatur und unter beson-

(1) Siehe diesen JB. S. 309.

deren Bedingungen. Wirklich absorbirt Kaliumjodid gegen 400 bis 500° den Sauerstoff unter Bildung eines basischen Kaliumjodats und von Polyjodid. Diese Reaction ist aber im Einklang mit dem Princip der grössten Arbeit, denn die Bildung eines jeden Aequivalents Jodat durch Einwirkung von Sauerstoff auf Kaliumjodid würde bei gewöhnlicher Temperatur 44100 cal entbinden und diese Energie wirkt ergänzend mit bei der gleichzeitigen Verdrängung einer gewissen Menge Jod durch Sauerstoff. Dagegen muß nach den Zahlen der Tabelle vom Calcium und den Erdmetallen der Sauerstoff das Jodgas direct verdrängen. Schmilzt man Calciumjodid, um es wasserfrei zu erhalten, in einer indifferenten Atmosphäre, füllt den Ballon nach dem Erkalten mit trockenem Sauerstoff und erhitzt von neuem, so entwickelt sich vom Wiederbeginn des Schmelzens an reichlich Jod unter dem Sauerstoffstrahl und man kann so reinen Kalk erhalten. Dieser Versuch gelingt gleichfalls mit den wasserfreien Jodiden von Baryum, Lithium und Strontium. Jedoch können nach Gay-Lussac Kalk, Baryt und Strontian Jod absorbiren ohne Sauerstoff zu entbinden, ohne Zweifel unter Bildung von Jodat. Aber es ist dies eine secundäre Reaction, deren Producte unter dem Einfluß einer höheren Temperatur oder eines Ueberschusses von Sauerstoff verschwinden. Die unmittelbare und reichliche Verdrängung des Jodgases durch Sauerstoff gelingt ebenfalls bei Magnesiumjodid und Zinkjodid, dem letzten Körper, bei welchem Gay-Lussac dieselbe bemerkt hat, und gleich gut mit Cadmiumjodid, einem schönen krystallisirten und wasserfreien Körper. Trockenes Manganjodür fängt im Sauerstoff Feuer und verbrennt wie Zunder unter Jodentwicklung zu Manganoxyd. Die erwärmten Jodüre des Zinns und Arsens werden so stark von Sauerstoff angegriffen, daß sie Feuer fangen und mit einer fahlblauen Flamme verbrennen zu Zinkoxyd und arseniger Säure. Die Verbrennung des Aluminiumjodids haben schon Deville und Troost bemerkt, der Dampf desselben detonirt beim Mischen mit Sauerstoff. Eine ähnliche Beobachtung hat Hautefeuille beim Titanjodid gemacht. Bekanntlich findet das Gleiche statt bei den Jodüren des Phos-

phers, des Siliciums und wahrscheinlich auch der anderen Metalloide. Aber das thermische Zeichen der Erscheinung bleibt unentschieden für Bleijodür und das Protojodür des Kupfers, wahrscheinlich auch für Wismuthjodür. Daher treten hier wieder als bemerkenswerthe Umstände die Erscheinungen des Gleichgewichts und der Dissociation auf, welche ohne Zweifel von der Bildung secundärer Verbindungen, von Oxyjodiden und anderen, begleitet sind, wodurch es möglich wird, nach Belieben jedes der Elemente durch sein gegnerisches zu ersetzen, je nach den relativen Verhältnissen. Für das Quecksilber und das Silber übertrifft die Bildungswärme der Jodide merklich diejenige der Oxyde. Daher verdrängt das Jod leicht den Sauerstoff aus diesen Oxyden, während die umgekehrte Reaction nicht beobachtet werden konnte.

*Aluminium : Wärmeentwicklungen.*

|                                                      |                                                 |          |           |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------|-----------|
| $\text{Al}_2 + \text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$   | . . .                                           | ungefähr | + 391600  |
| $\text{Al}_2 + \text{Cl}_2 = \text{Al}_2\text{Cl}_3$ | wasserfrei . . .                                |          | + 821800  |
| $\text{Al}_2 + \text{Br}_2$                          | Gas = $\text{Al}_2\text{Br}_3$ wasserfrei . . . |          | + 265200  |
| $\text{Al}_2 + \text{J}_2$                           | Gas = $\text{Al}_2\text{J}_3$ „ . . .           |          | + 172600. |

Demgemäß entwickelt das Aluminiumchlorid beim Erhitzen mit trockenem Sauerstoff in einem kleinen Ballon zur Dunkelrothgluth Chlor. Aber die Reaction ist sehr unvollständig. Aluminiumjodid fängt Flamme in trockenem Sauerstoff. Ebenso Aluminiumbromid in der Rothgluth.

*Zinn : Wärmeentwicklungen.*

|                                           |                                              |  |                     |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------|--|---------------------|
| $\text{Sn} + \text{O} = \text{SnO}$       | wasserhaltig . . .                           |  | + 69000             |
| $\text{Sn} + \text{O}_2 = \text{SnO}_2$   | „ . . .                                      |  | + 135200            |
| $\text{Sn} + \text{Cl}_2 = \text{SnCl}_2$ | wasserfrei, kryst. . .                       |  | + 80800 (Thomson)   |
| $\text{Sn} + \text{Cl}_4 = \text{SnCl}_4$ | flüssig . . .                                |  | + 127200 „          |
| $\text{Sn} + \text{Br}_2$                 | Gas = $\text{SnBr}_2$ wasserfrei, kryst. . . |  | + 71400 (Berthelot) |
| $\text{Sn} + \text{Br}_4$                 | Gas = $\text{SnBr}_4$ „ „ . . .              |  | + 115400 „          |
| $\text{Sn} + \text{Br}_4$                 | Gas = $\text{SnBr}_4$ flüssig . . .          |  | + 112400 „          |

Der Sauerstoff muß das Brom verdrängen aus beiden Bromiden des Zinns. Wirklich fängt das Zinnbromür Feuer beim Erhitzen zur Rothgluth in trockenem Sauerstoff und liefert Brom und Zinnsäure. Das Zinnbromid giebt Brom aber ohne Feuer

zu fangen. Der Sauerstoff muß das Jod aus den Jodiden des Zinns verdrängen. In der That fangen beide Feuer im Sauerstoff gegen Dunkelrothgluth unter Bildung von Joddampf und Zinnsäure. Die Bildung eines Oxychlorürs scheint folgende Umwandlungen zu bedingen: Das gelöste Zinnchlorür absorbiert leicht Sauerstoff, das wasserfreie liefert beim Erhitzen im Sauerstoff Zinnchlorid und Zinnsäure:  $\text{SnCl}_2 + \text{O} = \text{SnCl}_2\text{O} \dots + 50400$ . Diese Reaction vollzieht sich gegen  $500^\circ$  in einer zugeschmolzenen Röhre. Zinnoxidul und Chlor liefern das nämliche Product:  $\text{SnO} + \text{Cl}_2 = \text{SnOCl}_2 \dots + 62200$ .

*Phosphor: Wärmeentwicklungen.*

|                                                                                                |           |                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------------|
| $\text{P} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5$ wasserfreie Phosphorsäure | + 181900  | (Thomson)                 |
| $\text{P} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5$ wasserfrei                | < + 87400 | „                         |
| $\text{P} + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$                                                        | + 107800  | (Berthelot u. Louguinine) |
| $\text{P} + \text{Cl}_2 + \text{O} = \text{PCl}_2\text{O}$                                     | + 142600  | „                         |
| $\text{P} + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_3$ flüssig                                                | + 75800   | „                         |
| $\text{P} + \text{Br}_2$ Gas = $\text{PBr}_3$ flüssig                                          | + 54600   | „                         |
| $\text{P} + \text{Br}_2$ flüssig = $\text{PBr}_3$ flüssig                                      | + 42600   | „                         |
| $\text{P} + \text{J}_2$ Gas = $\text{PJ}_3$ kryst.                                             | + 26700   | „                         |
| $\text{P} + \text{J}_2$ fest = $\text{PJ}_3$ kryst.                                            | + 10500.  | „                         |

Demnach muß der Sauerstoff das Chlor ersetzen im Phosphorperchlorid und zunächst Oxychlorid und hierauf Phosphorsäureanhydrid bilden. Wirklich wird das Phosphorperchlorid beim Erhitzen mit Sauerstoff auf  $500^\circ$  in einem zugeschmolzenen Glasrohr in Oxychlorür verwandelt unter Entbindung von Chlor, wie schon E. Baudrimont gefunden hatte. In lebhafter Rothgluth hat Davy Phosphorsäure erhalten. Der Sauerstoff muß verdrängen und verdrängt wirklich das Chlor im Phosphorperchlorür, indem als Zwischenproduct Oxychlorid und endlich Phosphorsäure entsteht. Der Sauerstoff muß leicht das Brom im Phosphorbromür verdrängen. Wirklich entzündet sich letzteres in einem Strom von trockenem Sauerstoff unter Freiwerden von Brom bei etwa  $200^\circ$ . Noch leichter tauschen die Jodide des Phosphors das Jod gegen den Sauerstoff aus, ebenfalls unter Entflammung.

## Arsen : Wärmeentwicklungen.

|                                                                                           |          |             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-------------|
| $\text{As} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \frac{1}{2} \text{As}_2\text{O}_3$ wasserfrei . . . | + 109700 | (Thomsen)   |
| $\text{As} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \frac{1}{2} \text{As}_2\text{O}_3$ wasserfrei . . . | + 77800  | "           |
| $\text{As} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \frac{1}{2} \text{As}_2\text{O}_3$ gelöst . . .     | + 78500  |             |
| $\text{As} + \text{Cl}_2 = \text{AsCl}_3$ flüssig . . .                                   | + 69400  | (Berthelot) |
| $\text{As} + \text{Br}_2$ Gas = $\text{AsBr}_3$ kryst. . .                                | + 59100  | "           |
| $\text{As} + \text{Br}_2$ flüssig = $\text{AsBr}_3$ kryst. . .                            | + 47100  |             |
| $\text{As} + \text{J}_2$ Gas = $\text{AsJ}_3$ kryst. . .                                  | + 28800  | "           |
| $\text{As} + \text{J}_2$ fest = $\text{AsJ}_3$ kryst. . .                                 | + 12600  |             |

Nach den Zahlen vorstehender Tabelle muß der Sauerstoff das Arsenjodür zersetzen. Letzteres entzündet sich beim Erwärmen im Sauerstoff und bildet Jod und arsenige Säure. Gleichfalls muß das Arsenbromür zersetzt werden durch Sauerstoff. Läßt man einige Tropfen dieser Verbindung in einen starken, mit trockenem Sauerstoff gefüllten Glaskolben fallen, dessen Boden auf Dunkelrothgluth erhitzt ist, so erscheint Brom unter Bildung von Oxybromür, während bei Wiederholung des Versuchs mit Kohlensäure statt Sauerstoff keine Zersetzung des Arsenbromürs erfolgt. Der Sauerstoff muß das Chlor verdrängen und das Arsenchlorür in arsenige Säure unter Wärmeentbindung verwandeln, die für 500° noch größer wird als die für die Kälte berechnete. Die Bildung von Arsensäure, falls diese in der Rothgluth ohne Dissociation beständig wäre, könnte die Wärmeentbindung nur vermehren. Wirklich zersetzt sich das Arsenchlorür, wenn man es in einem trockenen Sauerstoffstrome verdampft und durch eine rothglühende Porcellanschale leitet, unter Bildung von freiem Chlor und eines gummösen weißen amorphen Oxychlorürs, das sich von der arsenigen und Arsensäure ableitet. Aber die Reaction ist unvollständig. Jedoch ist auch die umgekehrte Reaction möglich und von R. Weber (1) untersucht worden. Es kommt dies von der einem thermischen Maximum entsprechenden Bildung einer dissociirbaren intermediären Verbindung, des erwähnten complexen Oxychlorids, welches sich durch Destillation leicht zer-

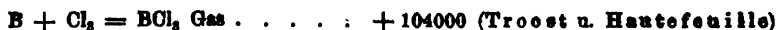
(1) JB. f. 1861, 149.

setzt, unter Entwicklung von Arsenchlortür und Hinterlassung von Arsensäure. Die ganze Reaction drückt sich aus durch die Gleichung  $\frac{1}{2} \text{As}_2\text{O}_3 + 3 \text{Cl}_2 = \frac{1}{2} \text{As}_2\text{O}_5 + 2 \text{AsCl}_3 \dots + 81,400 \text{ cal}$  (in der Kälte). Das Oxychlorid bildet sich gleichfalls unter Wärmeentbindung. Diese dissociirbare Verbindung dient als Angelpunkt für die complexen Gleichgewichtszustände, welche die Verdrängung, sei es des Chlors durch den Sauerstoff, sei es des Sauerstoffs durch das Chlor gestatten. Entsprechende Verbindungen spielen eine ganz gleiche Rolle bei der umkehrbaren Verdrängung zwischen den beiden Elementen in ihrer Verbindung mit Eisen, Mangan, Kupfer, mit welchen Metallen der Sauerstoff und das Chlor mehrere Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen eingehen. Die Wirkungen stammen von dem Zusammentreffen von zwei Energien: der chemischen Energie, welche die eigentliche Reaction bestimmt, und der Energie der Wärme oder der Disaggregation, welche auf einige der einzeln für sich betrachteten Producte einwirkt und insbesondere auf die unter der grössten Wärmeentbindung gebildete Verbindung. Daher stammen gewisse Gleichgewichtszustände, die wieder abhängen von den relativen Massen, von der Entfernung durch Flüchtigkeit oder Unlöslichkeit.

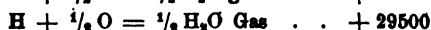
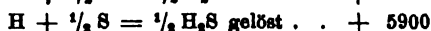
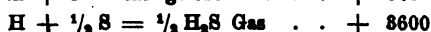
*Silicium* : Wärmeentwicklungen.

|                                                                   |                                   |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| $\text{Si} + \text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4$ flüssig . . .           | + 157600 (Troost u. Hautefeuille) |
| $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ gelöst . . .              | + 207400 (Berthelot)              |
| $\text{Si} + \text{Br}_2 \text{ Gas} = \text{SiBr}_4$ flüssig . . | + 120400 „                        |
| $\text{Si} + \text{J}_2 \text{ Gas} = \text{SiJ}_4$ fest . . .    | + 58000.                          |

Demnach muß der Sauerstoff das Jod verdrängen. Wirklich fängt nach Friedel das Siliciumjodür an der Luft Feuer. Der Sauerstoff muß das Brom verdrängen. Es geschieht dies, wenn einige Tropfen Siliciumbromtür in einen mit Sauerstoff gefüllten und zur Rothgluth erhitzten Kolben fallen. Der Sauerstoff muß das Chlor verdrängen. Wirklich haben Troost und Hautefeuille erkannt, daß Siliciumchlortür und Sauerstoff beim Durchleiten durch eine rothglühende Röhre verschiedene Oxychloride bilden. Bei Wiederholung des Versuchs stellte sich auch die Bildung einer bemerklichen Menge Silicium heraus.

*Bor* : Wärmeentwicklungen.

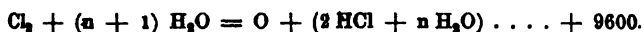
Das Borbromid muß austauschen, und tauscht wirklich in der Rothgluth aus, sein Brom gegen Sauerstoff. Der Sauerstoff muß das Chlor verdrängen. Wirklich haben Troost und Hautefeuille auf die Bildung von Oxychlortr bei dieser Reaction aufmerksam gemacht. Bei der Wiederholung wurde auch Borsäure erhalten.

*Wasserstoff* : Wärmeentwicklungen.

Nach diesen Zahlen muß das Chlor das Brom und Jod und das Brom das Jod verdrängen sowohl in den gasförmigen, als in den gelösten Wasserstoffsäuren. Es steht dies im Einklang mit geläufiger Erfahrung. Das Chlor und das Brom müssen den Schwefel verdrängen aus dem Schwefelwasserstoff, sei dieser gasförmig oder gelöst. Die Erfahrung bestätigt dies (1). Das Jod muß den Schwefel verdrängen aus dem gelösten Schwefelwasserstoff unter Bildung von verdünnter Jodwasserstoffsäure (2); aber der Schwefel muß dagegen die gasförmige Jodwasserstoffsäure zersetzen unter Bildung von gasförmigem Schwefelwasserstoff. Auf trockenen Schwefelwasserstoff wirkt Jod in einer zugeschmolzenen Röhre auch gegen 500° nicht ein. Dagegen

(1) Siehe auch Alex. Naumann, JB. f. 1876, 80. — (2) Alex. Naumann, JB. f. 1869, 104.

reagiren trockener Jodwasserstoff und Schwefel selbst in der Kälte, rascher bei 100 und 500° nach der Gleichung  $2\text{HJ} + \text{S}_{(n+1)} = \text{H}_2\text{S} + \text{J}_2\text{S}_{(n)}$ . Demgemäß zeigt sich beim Oeffnen der Röhre unter Wasser sofort eine Gasvolumverringerung auf die Hälfte, dann steigt das Wasser langsamer und trübt sich in Folge der entgegengesetzten Reaction, der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod oder vielmehr Jodschwefel. Der Sauerstoff muß den Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff verdrängen, sei dieser gasförmig oder gelöst. Diese Reactionen sind sehr bekannt. Zwischen Chlor und Sauerstoff deutet die Theorie auf Gleichgewichtszustände. Einerseits muß das gasförmige Chlor das Wasser zersetzen unter Bildung von gelöstem Chlorwasserstoff, denn



Andererseits muß der gasförmige Sauerstoff das wasserfreie Chlorwasserstoffgas zersetzen, denn



Die beiden Reactionen sind aber weder in dem einen noch in dem anderen Sinne jemals vollständig. Der Sauerstoff muß Brom aus der gasförmigen und gelösten Bromwasserstoffsäure verdrängen. Eine Mischung von  $2\text{HBr} + \text{O}$  verwandelte sich durch 10stündiges Erhitzen auf 500 bis 550° vollständig in  $\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$ . Wasser und Brom wirken selbst bei 500° nicht aufeinander ein. Der Sauerstoff muß das Jod aus der gasförmigen und gelösten Jodwasserstoffsäure verdrängen. In der That läßt sich eine Mischung von 4 Vol. Jodwasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoff entzünden und brennt mit rother Flamme:  $2\text{HJ} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$ . Man weiß, wie rasch gelöster Jodwasserstoff sich unter dem Einfluß der Luft zersetzt. Wasser und Jod wirken weder bei 100° noch bei 500° aufeinander. — Die thermische Substitution des Chlors für Bromgas schwankt von 11800 bis 2300 cal, diejenige des Bromgases für Jodgas von 16500 bis 7300, ohne das Zeichen zu ändern; diejenige des Sauerstoffs für Chlor von 23500 (P) bis - 26400 (Ag). Diese Zahlen zeigen keine Spur weder von einem gemeinsamen constanten Werthe, noch von



einer allgemeinen einfachen Zahlenbeziehung zwischen der Substitution des Chlors für Brom und derjenigen des Broms für Jod; aber die auf Gruppen analoger Metalle bezüglichen Zahlenwerthe liegen einander nahe.

|                                                 | Cl für Br | Br für J |
|-------------------------------------------------|-----------|----------|
| K                                               | 6600      | 18800    |
| Na                                              | 7100      | 16500    |
| $\frac{1}{2}$ Ca                                | 9200      | 16500    |
| $\frac{1}{2}$ Zn                                | 5000      | 18000    |
| $\frac{1}{2}$ Cd                                | 4900      | 14300    |
| $\frac{1}{2}$ Pb                                | 5200      | 11000    |
| $\frac{1}{2}$ Cu(R <sub>2</sub> )               | 3400      | —        |
| $\frac{1}{2}$ Cu <sub>2</sub> (R <sub>2</sub> ) | 8900      | 7800     |
| $\frac{1}{2}$ Hg(R <sub>2</sub> )               | 2800      | 7800     |
| $\frac{1}{2}$ Hg <sub>2</sub> (R <sub>2</sub> ) | 4200      | —        |
| Ag                                              | 2700      | 7500     |
| $\frac{1}{2}$ Pt(R <sub>2</sub> )               | 1500      | —        |
| $\frac{1}{4}$ Pt(R <sub>4</sub> )               | 2500      | —        |
| $\frac{1}{2}$ Sn(R <sub>2</sub> )               | 4700      | —        |
| $\frac{1}{4}$ Sn(R <sub>4</sub> )               | 3700      | —        |
| $\frac{1}{2}$ As                                | 3400      | 10100    |
| $\frac{1}{2}$ P                                 | 7100      | 9800     |
| $\frac{1}{6}$ Al <sub>3</sub>                   | 9400      | 15400    |
| $\frac{1}{4}$ Si                                | 9800      | 15400    |
| $\frac{1}{2}$ Bo                                | 11800     | —        |
| H                                               | 8500      | 14800.   |

Berthelot (1) zeigt in einer Mittheilung über die *Zersetzung der Wasserstoffsäuren durch die Metalle*, daß außer den Metallen (M) der alkalischen Erden und der Eisen-, Zink-, Cadmium- und Zinngruppe auch Blei, Kupfer, Silber und Quecksilber von Jodwasserstoff und Bromwasserstoff leicht, von Chlorwasserstoff etwas schwieriger angegriffen werden, in Uebereinstimmung mit der Theorie, denn die einschlägigen Bildungswärmen betragen :

(1) Compt. rend. 87, 619; Chem. Centr. 1878, 824; Ann. chim. phys. [5] 18, 483.

|                                                |                                                  |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| H+J Gas ... — 800                              | H + Br Gas ... + 18500                           |
| M+J „ ... + 8500 bis 2800                      | M + Br „ ... + 100000 bis + 42000                |
| $\frac{1}{2}$ Pb+J „ ... + 26400               | $\frac{1}{2}$ Pb + Br „ ... + 38500              |
| $\frac{1}{2}$ Cu <sub>2</sub> +J „ ... + 21900 | $\frac{1}{2}$ Cu <sub>2</sub> + Br „ ... + 30000 |
| $\frac{1}{2}$ Hg <sub>2</sub> +J „ ... + 29200 | $\frac{1}{2}$ Hg <sub>2</sub> + Br „ ... + 39200 |
| Ag+J „ ... + 19700                             | Ag + Br „ ... + 27700                            |
| H + Cl ... + 22000                             |                                                  |
| M + Cl ... + 105000 bis 40000                  |                                                  |
| $\frac{1}{2}$ Pb + Cl ... + 41400              |                                                  |
| $\frac{1}{2}$ Cu <sub>2</sub> + Cl ... + 33100 |                                                  |
| $\frac{1}{2}$ Hg <sub>2</sub> + Cl ... + 40900 |                                                  |
| Ag + Cl ... + 29200.                           |                                                  |

Nur das Palladium und das Platin, mit den Bildungswärmen der Chlorüre 26300 und 22600, wirkten auf Chlorwasserstoff bei 550° nicht zersetzend ein. Diese Thatsache erklärt sich zugleich durch den geringen Betrag der Bildungswärme und durch die Unbeständigkeit der Chloride, welche bei der zur Wechaelwirkung der Metalle und des Chlorwasserstoffgases nöthigen Temperatur nicht mehr bestehen. Die Einwirkung des Quecksilbers und des Silbers auf Chlorwasserstoff zwischen 550 und 800° ist durch die entgegengesetzten Reactionen begrenzt. Bei einstündigem Erhitzen von 13,5 g Quecksilber und 48 ccm reinem Chlorwasserstoff in einem Glasrohr auf möglichst hohe Temperatur erhielt Berthelot (1) etwas über 1 ccm Wasserstoff, also die Zersetzung von 0,05 des Chlorwasserstoffs.

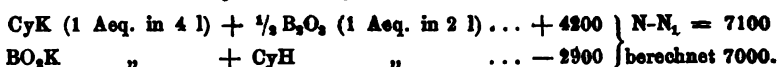
Berthelot (2) hat die *gegenseitige Verdrängung der schwachen Säuren* untersucht, zunächst erinnernd an folgende Wärmeentwickelungen N durch Vereinigung verdünnter Kalilauge mit verschiedenen Säuren :

|                                                                   |                                                              |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| $\frac{1}{2}$ K <sub>2</sub> O verdünnt + HCy verdünnt ... + 8000 | + HCl verdünnt ... + 13700                                   |
| „ „ + H <sub>2</sub> S „ ... + 7700                               | + NO <sub>2</sub> H „ ... + 13800                            |
| „ „ + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O „ ... + 7800                | + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> „ ... + 13300 |
| „ „ + $\frac{1}{2}$ B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> „ ... + 10000   |                                                              |
| „ „ + CO <sub>2</sub> „ ... + 11000.                              |                                                              |

(1) Compt. rend. 87, 678. — (2) Compt. rend. 87, 671; Chem. Centr. 1879, 12.

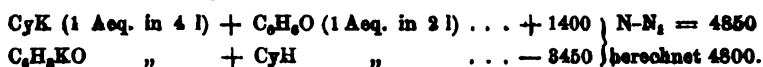
Die Säuren der ersten Columnne werden aus ihrer Vereinigung mit den Alkalien vollständig oder nahezu vollständig verdrängt durch diejenigen der zweiten, wie früher gezeigt (1) wurde. Bezüglich des Verhaltens der schwachen Säuren zu einander fand Berthelot :

*Cyanwasserstoffsäure und Borsäure :*



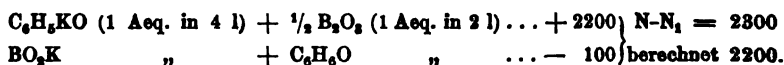
Es findet eine Theilung statt, welche sich in dem einen Falle durch eine Entbindung, in dem umgekehrten durch eine Absorption von Wärme kund giebt, welche letztere aus der theilweisen Zersetzung der ins Spiel kommenden Salze durch Wasser entspringt.

*Cyanwasserstoffsäure und Carbonsäure :*



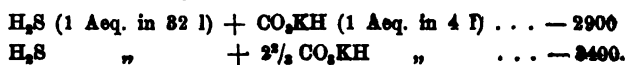
Es findet eine Theilung statt nahezu in dem Verhältniß 2:5. Die Verdünnung hat auf jedes der einzeln für sich genommenen Salze kaum merkliche Wirkungen.

*Carbonsäure und Borsäure :*



Die Theilung ist hier sehr schwach, indem die Borsäure nahezu ganz die Carbonsäure verdrängt.

*Schwefelwasserstoff und Kohlensäure :*



Die vollständige Verdrängung entspricht — 3300 cal. Demnach sättigt sich die Schwefelwasserstoffsäure in Gegenwart eines Ueberschusses des Dicarbonats fast vollständig; bei gleichen Aequivalenten nimmt sie ungefähr  $\frac{1}{3}$  der Base in Beschlag.

(1) JB. f. 1872, 90.

Nach T. L. Phipson (1) erwärmt sich ein Stück *Chlorkalk* sehr stark vor der Oeffnung einer engen Röhre, aus welcher ein starker Strom von *Schwefelwasserstoff* austritt. Chlorgas tritt auf und ein sehr leichter Absatz von Schwefel auf dem Chlorkalkstück. Der Wasserstoff und der größte Theil des Schwefels des Schwefelwasserstoffs verbrennen auf Kosten des Sauerstoffs der unterchlorigen Säure, während deren Chlor frei wird.

A. Mitscherlich (2) berichtet von Seinen Beobachtungen über den *Verbrennungspunkt* (3) von Gasen. Von einem einzigen Verbrennungspunkt bei jeder Gasart läßt sich nicht wie bei festen Körpern oder Flüssigkeiten sprechen. Zunächst ist derselbe unabhängig von der Bereitungsweise der Gasarten, wenn dieselben nur vollständig rein sind, und bei vielen Gasarten, z. B. beim Wasserstoffe davon, ob er bei Zutritt von Licht nach Wochen oder sogleich benutzt wird. Abhängig ist er: 1) von der Form der Gefäße, in denen die Verbrennung vor sich geht; 2) von dem Material der Wandungen derselben; 3) von der Menge des beigemischten Sauerstoffs; 4) von der Art und der Menge der etwa beigemischten Gasarten; 5) von dem Drucke.

F. Rosetti (4) hat *Flammentemperaturen* direct gemessen mittelst eines Eisenplatinelements, bestehend aus zwei in Porcellanröhrchen eingeschlossenen 0,3 mm dicken Drähten, deren hervorragende Enden auf etwa 2 mm lang vereinigt und hier mit zusammengesintertem Kaolin bedeckt sind. Die freien Enden der beiden Drähte sind an dicke Kupferdrähte gelöthet, welche zum Galvanometer führen. Die Graduation des Instruments wurde für niedrigere Temperaturen mittelst des Thermometers, für höhere, aber nicht über 825° reichende mittelst des Calorimeters erzielt. Da für die aus den Bestimmungen

(1) Compt. rend. 55, 1196. — (2) Chem. Centr. 1878, 828 aus Tagebl. d. 51. Naturf.-Vers. zu Cassel, 1878, 143. — (3) JB. f. 1874, 59; f. 1877, 1032. — (4) Ber. 1877, 2054 (Corresp.); 1878, 809 (Corresp.) aus Instituto veneto [5] 4; im Ann. Dingl. pol. J. 222, 194.

sich ergebende Curve namentlich der letztere Antheil fast geradlinig ist, so glaubte Rosetti die Curve in diesem Sinne ohne gröfseren Fehler verlängern zu können. — In einem kräftigen Bunsenbrenner treten auf 1 Vol. Gas etwa 2,2 Vol. Luft zu und das Temperaturmaximum der 17 cm langen Flamme ist 1360° im farblosen Flammenmantel, 1250° in der violetten Zone, während die innere blaue Flamme 1200° nicht erreicht. In dem 7 cm langen dunklen Flammenkegel beobachtete man 1 cm oberhalb der Brenneröffnung etwa 250°, 2 cm oberhalb derselben etwas über 400° bis zu 4 bis 5 cm Höhe, während in einer Höhe von 6 cm eine Temperatur von 650° beobachtet wurde. Gasflammen sind bei stärkerem Gasdruck allerdings viel gröfser, aber die entsprechenden Flammenzonen zeigen doch nahezu dieselbe Temperatur und bei bedeutend verschiedenem Druck ist die Temperaturdifferenz kaum gröfser als 20°. Die folgenden, in einem unten geschlossenen Bunsenbrenner verbrannten Mischungen von Gas und Luft, oder Stickstoff, oder Kohlensäure ergaben die beigetzten Temperaturen für den heifsesten Theil der Flamme :

| 1 Vol. Gas und 2 Vol. Luft          | 1260° |
|-------------------------------------|-------|
| 1 " " " 2 $\frac{1}{2}$ " "         | 1150  |
| 1 " " " 3 " "                       | 1116  |
| 1 " " " 1 " Stickstoff              | 1180  |
| 1 " " " 1 $\frac{1}{2}$ " "         | 1240  |
| 1 " " " 2 " "                       | 1150  |
| 1 " " " 2 $\frac{1}{2}$ " "         | 1080  |
| 1 " " " 3 " "                       | 1040  |
| 1 " " " 4 " "                       | 960   |
| 1 " " " $\frac{1}{2}$ " Kohlensäure | 1190  |
| 1 " " " $\frac{2}{3}$ " "           | 1170  |
| 1 " " " 1 " "                       | 1100  |
| 1 " " " 1 $\frac{1}{2}$ " "         | 1020  |
| 1 " " " 2 " "                       | 880   |
| 1 " " " 3 " "                       | 780.  |

Der Stickstoff, dessen specifische Wärme bei gleichem Volum nur 0,71 von derjenigen der Kohlensäure ist, kühlt also die Flammen viel weniger ab. Eine Mischung, welche 4 Vol. Luft



verbinden. Die Zersetzung des Magnesiahydrats wird begrenzt oder unbegrenzt sein, je nach den Temperaturverhältnissen, unter welchen man dieselbe bewirkt. Bei wenig hoher Temperatur bewahrt die aus der Verbindung abgeschiedene Magnesia die Eigenschaft, sich mit Wasser zu verbinden; das Magnesiahydrat ist sonach vergleichbar dem Calciumcarbonat. Aber bei einer hohen Temperatur verliert die Magnesia die Fähigkeit der Vereinigung mit Wasser, keine Wasserdampfspannung kann seiner Zersetzung eine Grenze stecken. Sonach ist bei hoher Temperatur das Magnesiahydrat vergleichbar dem Carbonat oder Sesquioxyd des Bleis, welch letzteres sich in Sauerstoff und Mennige zersetzt, die unfähig ist, sich wieder zu oxydiren, sich also unter dem Einfluß der Wärme verhält wie das Bleicarbonat und jede andere indirecte Verbindung von abscheidbaren Bestandtheilen, die man unter keiner Bedingung der Temperatur und des Drucks wieder vereinigen kann. Bringt man solche Körper auf die Temperatur des Beginns der Spaltung, so zersetzen sie sich vollständig, wenn man dieselben genügend lange auf dieser Temperatur erhält. Die Schnelligkeit dieser Zersetzung nimmt mit der Temperatursteigerung zu und wird in keinem durch einen noch so großen Druck des entbundenen Gases begrenzt.

J. Guareschi (1) hat die Untersuchungen über die *anormale Dampfdichte* und die dabei in's Spiel kommende *Dissociation* in Rücksicht auf die Allgemeingültigkeit des *Avogadro'schen Gesetzes* zusammengestellt.

Moitessier und R. Engel (2) haben versucht, die Streitfrage über die *Dissociation des Chloralhydrats* zu entscheiden durch die Untersuchung des Verhältnisses der Dampfspannung desselben beim Siedepunkt zu dem atmosphärischen Druck. Das Chloralhydrat wurde in den kürzeren Schenkel einer ge-

(1) Estratta dalla Serie 8. Tomo VIII. delle Memorie dell' Accademia delle Scienze dell' Istituto di Bologna, e letta nella Sessione 17 Maggio 1877; pag. 1—81. — (2) Compt. rend. 88, 971; im Anz. Ann. Phys. Beibl. 2, 687.

bogenen Röhre eingebracht, der geschlossen und mit Quecksilber so gefüllt war, daß das Niveau des letzteren in dem offenen Schenkel unter der Spitze des geschlossenen Schenkels lag. Beim Erwärmen in einer Chloreciumlösung von der Temperatur des Siedepunkts des Chloralhydrats ergab sich eine Dampfspannung von etwa 814 mm, welche beträchtlich höher war als der Druck der Atmosphäre. Diese Thatsache läßt sich nur durch die Annahme erklären, daß das Chloralhydrat dissociirt ist.

L. Troost (1) stellt die Beweiskraft der vorbesprochenen Untersuchung in Abrede. Er giebt für den Druckunterschied als Gründe an: den Siedeverzug von Flüssigkeiten unter dem Druck der Atmosphäre; die Gegenwart eines flüchtigeren Körpers, wie des Chlorals, welches in einer gewissen Menge neben Wasser in dem sogenannten Chloralhydrat enthalten sei (2); den Umstand, daß nach Regnault (3) die Siedetemperatur bei Bestimmungen nach der dynamischen Methode höher ausfalle als nach der statischen.

Ad. Wurts (4) hat eine weitere Versuchsreihe zur Bestätigung der *Dissociation des Chloralhydratdampfs* mitgetheilt. Durch die frühere Versuchsreihe hatte Derselbe (5) gezeigt, daß das krystallisirte oxals. Kalium in einer Atmosphäre von Chloralhydrat sein Krystallwasser nicht verliert, vorausgesetzt daß die Wasserdampfspannung in dieser Atmosphäre gleich oder höher sei als die Dissociationsspannung des Oxalats bei der Versuchstemperatur, sondern sich gerade so verhält wie in einem Gemenge von Luft mit Wasserdampf von gleicher Spannung, wie in dem als vollständig gespalten vorausgesetzten Dampf des Chloralhydrats. Aus diesem Verhalten wurde auf die vollständige Dissociation des Chloralhydratdampfs geschlossen. Dieser Schluss wird nun bestätigt durch eine Reihe von in umgekehrter Richtung ausgeführten Versuchen, welche zeigen:

(1) Compt. rend. 88, 1021. — (2) Siehe Troost, JB. f. 1877, 148 und 149. — (3) Mémoires de l'Académie des Sciences t. 20, p. 341. — (4) Compt. rend. 88, 1170; Chem. Centr. 1878, 427. — (5) JB. f. 1877, 143.



1. daß trockenes Kaliumoxalat wieder Wasser aufnimmt sowohl bei 100° als auch bei 79° in einer künstlichen feuchten Atmosphäre, deren Wasserdampfspannung merklich höher ist als die Dissociationsspannung des wasserhaltigen Salzes bei der Versuchstemperatur; 2. daß das trockene Salz gleicherweise Wasser wieder aufnimmt in einer Atmosphäre von Chloralhydrat, dessen Wasserdampfspannung die nämliche ist wie in der künstlichen Atmosphäre, unter der Voraussetzung einer Spaltung des Chloralhydrats in wasserfreies Chloral und Wasser. Die Berechtigung dieser Annahme ergibt sich eben aus dem in beiden Fällen gleichen Ergebnis. Wurtz theilt die einzelnen Ergebnisse Seiner häufigen Beobachtungen während der in Hofmann'schen Röhren ausgeführten Versuche von vielstündiger Dauer mit, bei welchen die früher (1) schon erwähnten Vorsichtsmaßregeln angewandt wurden. Derselbe (2) hat auch die Dissociationsspannung des wasserhaltigen Kaliumoxalats bei 79° nach Anbringung aller Correcturen zu 37 mm gefunden durch 31 Stunden lang fortgesetzte Beobachtungen, während Troost 53 mm angiebt. Nach den Ergebnissen der angestellten Untersuchungen schließt Wurtz auf eine vollständige Dissociation des Chloralhydratdampfs.

L. Troost (3) theilt mit, daß Er nach neuen, mit Seinen (4) alten übereinstimmenden Untersuchungen Seine Schlussfolgerungen aufrecht erhalten dürfe und auch die Dissociationsspannung des neutralen Kaliumoxalats bei 78° wiederholt zu 53 mm gefunden habe.

Alex. Naumann (5) hat die Dichte und Zersetzung des Dampfs der *Untersalpetersäure* unterhalb ihres Siedepunkts bei verschiedenem Druck untersucht, in der Absicht, den *Einfluss des Drucks auf die Dissociation* kennen zu lernen. Die Beobachtungen wurden 1871 bei Lufttemperaturen des Versuchszimmers unter theilweiser Mitbenutzung der damaligen Januar-

(1) JB. f. 1877, 144. — (2) JB. f. 1877, 142. — (3) Compt. rend. 86 1896. — (4) JB. f. 1877, 142. — (5) Ber. 1878, 2045.

kälte angestellt. Das Vacuum war für einen Theil der Versuche durch eine kolbenförmige Erweiterung der Glasröhre auf 200 bis gegen 400 ccm vergrößert. Die nachstehende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse. Der Zersetzungsgrad ist in Procenten berechnet nach der früher von Naumann (1) entwickelten Formel  $p = \frac{100(d - D)}{D}$ , worin  $d$  die der Formel  $N_2O_4$  entsprechende theoretische Dampfschichte 3,18 und  $D$  die jeweilig beobachtete Dichte bezeichnet.

| Gewicht | Volum | Druck      | Zersetzungsgrad |              |
|---------|-------|------------|-----------------|--------------|
| g       | ccm   | Temperatur | mm              | Dichte Proc. |
| 0,0977  | 152   | — 6°       | 125,5           | 8,01 5,6     |
| 0,1218  | 192   | — 5        | 128             | 2,98 6,7     |
| 0,0602  | 142,5 | — 3        | 84              | 2,92 8,9     |
| 0,1074  | 140   | — 1        | 153             | 2,87 10,8    |
| 0,1815  | 198   | + 1        | 188             | 2,84 11,9    |
| 0,0968  | 189   | + 2,5      | 145             | 2,84 11,9    |
| 0,1684  | 204,5 | + 4        | 172,5           | 2,85 11,6    |
| 0,0987  | 185,5 | + 10,5     | 163             | 2,73 16,5    |
| 0,1766  | 206   | + 11       | 190             | 2,76 15,2    |
| 0,1500  | 201,5 | + 14,5     | 175             | 2,63 20,9    |
| 0,1413  | 147   | + 16       | 228,5           | 2,65 20,0    |
| 0,2376  | 248,5 | + 16,5     | 224             | 2,57 23,7    |
| 0,1430  | 208   | + 16,8     | 172             | 2,55 24,7    |
| 0,1002  | 144,5 | + 17,5     | 172             | 2,52 26,2    |
| 0,2721  | 225,5 | + 18       | 279             | 2,71 17,8    |
| 0,2058  | 388   | + 18,5     | 186             | 2,45 29,8    |
| 0,2124  | 165   | + 20       | 301             | 2,70 17,8    |
| 0,1431  | 239,5 | + 20,8     | 153,5           | 2,46 29,3    |
| 0,1461  | 242   | + 21,5     | 161             | 2,38 33,7    |
| 0,1882  | 382,5 | + 22,5     | 101             | 2,28 39,0    |
| 0,1196  | 287   | + 22,5     | 186,5           | 2,35 35,3    |

Nach vorstehender Beobachtungsreihe tritt bei gleicher Temperatur mit abnehmendem Druck eine Zunahme der Zersetzung ein, wie bei gleichem Druck mit zunehmender Temperatur. Man muß daher schließen, daß mit abnehmendem Druck auch

(1) JB. f. 1867, 84.

die Zersetzungstemperatur, die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, niedriger zu liegen kommt. Ferner bedingt bei den Versuchen bei  $18^{\circ}$  und  $18,5^{\circ}$  sowie bei  $20^{\circ}$  und  $20,8^{\circ}$ , also bei je nahezu gleichen Temperaturen, der Rückgang des Drucks bis zur Hälfte, um ungefähr 150 mm, eine Abnahme der Zersetzung etwa von 29,5 Proc. auf 17,5 Proc. Die nämliche Abnahme der Zersetzung erfordert bei gleichbleibendem Druck einer Atmosphäre gemäß den Dichtebestimmungen von H. Deville und Troost eine Temperaturabnahme von etwa  $40^{\circ}$  auf  $20^{\circ}$  (1). Bei gleichem Druck nehmen die auf Temperaturerhöhungen um gleich viel Grade bezogenen Zersetzungszuwächse mit steigender Temperatur zu, wie die Quotienten der Zersetzungsunterschiede durch die Temperaturunterschiede erkennen lassen. Dieses Verhalten entspricht dem allgemeinen Gesetz des Dissociationsgangs (2), da in den vorliegenden Fällen die Zersetzungstemperatur, welche 50 Proc. zersetzter Verbindung zeigen würde, noch nicht erreicht ist. Mit der Annäherung an die Zersetzungstemperatur, an die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung, vergrößert sich der Einfluss einer gleichen Druckänderung im Vergleich zu demjenigen der Temperaturänderung, wie bei vergleichender Heranziehung der Bestimmungen von H. Deville und Troost (3) bei gleichem Zersetzungsgrad die Quotienten der Druckunterschiede durch die Temperaturunterschiede zu ersehen gestatten (4).

G. Salet (5) hat zur Bestimmung der Dichte des *Schwefelammoniumdampfs* auf ein Volum Schwefelwasserstoff zunächst ein Vol. Ammoniak und hierauf ein zweites Vol. des letzteren einwirken lassen und in keinem Falle eine Contraction beobachten können.

(1) Vgl. JB. f. 1868, 72. — (2) Naumann, JB. f. 1868, 72 unten. — (3) JB. f. 1868, 72. — (4) Eine vollständige Spaltung der Untersalpetersäure bei  $27^{\circ}$  und den sehr geringen Drucken von 35 mm und von 16 mm ist neuerdings beobachtet worden von Troost, dieser JB. S. 84 u. 52. — (5) Compt. rend. 88, 1080.

Tieftrunk (1) beruft sich zur Erklärung des Auftretens von Naphtalindampf im Leuchtgas auf die *Dissociation der Ammoniaksalze*, von welchen nach Alex. Naumann (2) das carbaminsaure Ammonium schon bei  $-15^{\circ}$  eine Dissociationsspannung von 2,6 mm besitze. Das in Folge der beim Abkühlen nur langsam vor sich gehenden und jedenfalls nicht vollständigen Vereinigung von Kohlensäure und Ammoniak sowie der Dissociation anderer Ammoniaksalze, wie des Cyanammoniums, im Leuchtgas vorhandene Ammoniak besitze aber in höherem Grade die Fähigkeit Naphtalin zu verdampfen, als die Luft oder das Wasserstoffgas.

Isambert (3) hat die *Dissociationsspannung des Chlorhydrats* ermittelt. Als Manometerflüssigkeit wurde Quecksilber benutzt, auf welches etwas Schwefelsäure gebracht war, wonach das Quecksilber nicht merklich angegriffen wurde.

| Temperatur | Spannung | Temperatur | Spannung |
|------------|----------|------------|----------|
| 0°         | 280 mm   | 8,8°       | 772 mm   |
| 3,3        | 375      | 9,1        | 776      |
| 3,6        | 400      | 9,5        | 798      |
| 5          | 481      | 10,1       | 882      |
| 5,7        | 580      | 11         | 950      |
| 5,9        | 545      | 11,5       | 1015     |
| 6,6        | 571      | 11,7       | 1082     |
| 7,2        | 595      | 12,9       | 1245     |
| 7,6        | 644      | 14,5       | 1400.    |
| 8          | 671      |            |          |

H. Sainte-Claire Deville und H. Debray (4) haben die *Dissociation der Oxyde der Platingruppe* untersucht. Das Platin unterscheidet sich von allen es in seinem Mineral begleitenden Metallen dadurch, daß es sich unter keinen Umständen direct mit Sauerstoff vereinigt. Osmium und Ruthenium verbinden sich direct mit Sauerstoff; das Oxydationsproduct ist

(1) J. für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1877. — (2) JB. f. 1871, 116. — (3) Compt. rend. 88, 481. — (4) Compt. rend. 87, 441; Chem. Centr. 1878, 682; Phil. Mag. [5] 8, 894.

flüchtig und bildet sich bei den höchsten Temperaturen. Rhodium, Palladium und Iridium verbinden sich beim Erhitzen auf nicht allzu hohe Temperatur mit Sauerstoff, aber ihre Oxyde zersetzen sich bei hinreichender Hitze und gestatten dadurch die Erforschung ihrer *Dissociationsspannungen* bei verschiedenen Temperaturen. In dieser Hinsicht lieferte zunächst das *Iridiumoxyd* folgende Ergebnisse :

| Temperatur | Dissociationsspannungen |
|------------|-------------------------|
| 822,8°     | 5 mm                    |
| 1003,8     | 208,8                   |
| 1112,0     | 710,7                   |
| 1189,0     | 745,0.                  |

Nimmt man bei einer bestimmten Temperatur und Spannung Sauerstoff weg mittelst der Geissler'schen Pumpe, so stellt sich die anfängliche Spannung wieder her, so lange noch unzersetztes Iridiumoxyd übrig ist. Steigt die Temperatur über 1139° hinaus, so übertrifft die Spannung in Folge der Dissociation bald diejenige der Atmosphäre und der Sauerstoff entwickelt sich rasch durch das Quecksilber hindurch. Nach Beendigung jeder Entwicklung und Erkaltung der Porcellanröhre findet man in dem Näpfchen, welches das Oxyd enthielt, metallisches Iridium, reducirt durch die alleinige Wirkung der Wärme. Da die Spannung des Sauerstoffs in der Luft ungefähr 152 mm beträgt, so folgt aus obigen Zahlen, daß bei einer noch unterhalb 1003° liegenden Temperatur und bei jeder höheren das Iridiumoxyd sich in freier Luft zersetzt, also das Iridium durchaus unoxydirbar ist. Nach dem Zerschneiden der Porcellanröhre, in welcher das Oxyd erhitzt wurde, findet man die kälter gebliebenen Enden mit einer dünnen Schicht von blauem Iridiumoxyd überzogen, was eine geringe Flüchtigkeit dieses Oxyds erweist bei den verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, bei welchen es bestehen kann.

Nach Isambert (1) giebt *Baryumcarbonat* Kohlensäure ab in der Hitze eines mit Holzkohle gespeisten Glühofens beim

(1) Compt. rend. 86, 332.

Überleiten eines trockenen indifferenten Gases. Dabei ist als ein Minimalwerth der Kohlensäurespannung 22 mm Quecksilberhöhe zu betrachten.

Ph. de Clermont und J. Frommel (1) haben die *Dissociation von Metallsulfiden* untersucht. Die Sulfide bilden bei Berührung mit Wasser zunächst Hydrate, welche sich dann unter Abgabe von Schwefelwasserstoff dissociiren, ohne daß das Wasser, in welchem sie suspendirt sind, chemisch mitwirkt. Das *Sulfür* des *Arsens* dissociirt sich schon bei 22°, dasjenige des *Eisens* bei 56°, dasjenige des *Silbers* bei 89° und dasjenige des *Antimons* bei 95°. Die Dissociation des *Arsensulfürs* beim Sieden mit Wasser bietet gewisse Eigenthümlichkeiten. Die anfangs reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoff vermindert sich allmählich durch die Bildung eines Oxydsulfürs von geringerer Dissociationsspannung, welches sich zwar langsamer zersetzt, aber doch vollständig bis zur Entfernung von allem Sulfür. Die beiden Varietäten der arsenigen Säure wirken nicht in gleicher Weise auf Arsensulfür. Dieses zersetzt sich schneller nach dem Zusatz von krystallisirter arseniger Säure, als wenn man von der Dissociation des Arsensulfürs selbst stammende arsenige Säure zufügt, welche glasige Säure ist. Das durch Schmelzen erhaltene künstliche Arsen-trisulfür zersetzt sich bei Gegenwart von Wasser nur schwach, das natürliche hat eine größere Dissociationsspannung. Der natürliche krystallisirte Realgar gab anfangs eine gewisse Menge Schwefelwasserstoff, dessen Entwicklung aber bald ganz aufhörte und daher wohl einer geringen Beimengung von Auripigment zuzuschreiben ist, während das Disulfid sich nicht zu zersetzen scheint. Arsenpentasulfid konnte in keinem Falle völlig rein dargestellt werden, weder durch Fällung der Arsensäure noch durch solche der Arseniosulfide, und als Dissociationsproducts wurden immer nur arsenige Säure und Schwefel und keine Arsensäure erhalten, welche letztere beim Bestehen von Arsen-

(1) Compt. rend. 67, 330; Bull. soc. chim. [2] 30, 145.

pentasulfid zu erwarten gewesen wäre gemäß der Gleichung  $\text{As}_2\text{S}_5 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{As}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{S}$ .

G. Wiedemann (1) hat von neuem die *Dissociation der gelösten Eisenoxydsalze* erforscht, Sich stützend auf das verschiedene magnetische Verhalten des mit Säuren verbundenen und des colloïd gelösten Eisenoxyds (2). Das Verhältniß des Magnetismus des gebundenen und des colloïden Eisenoxyds wurde im Mittel verschiedenartiger Versuche jetzt (3) zu 1 : 0,16 gefunden. — Was den *Einfluss der Verdünnung* auf die Dissociation der Eisenoxydlösungen anlangt, so blieb innerhalb größerer Concentrationen der Atommagnetismus des Eisens im *Eisenchlorid* nahezu constant; nur geringe Mengen des letzteren sind dissociirt. Bei größeren Verdünnungen steigt dagegen die dissociirte Menge des Eisenchlorids ziemlich schnell, so daß bei mittleren Temperaturen von etwa 20° in einer Lösung, die etwa in 100 ccm nur 1 g Eisen enthält, bereits ungefähr 10 Proc. des Eisenoxyds im colloïden Zustande in der Lösung vorhanden sind. Dagegen wird das Eisenchlorid bei seiner Lösung in Alkohol selbst bei ziemlich bedeutender Verdünnung nicht merklich dissociirt. Eine Lösung von gleichen Äquivalentmengen *Eisenoxyd* und *Salpetersäureanhydrid* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $3\text{N}_2\text{O}_5$ ) ist, wie ihr relativ geringer Magnetismus zeigt, schon bei ziemlicher Concentration dissociirt, und diese Dissociation nimmt mit steigender Verdünnung zu, wenn auch weniger als beim Eisenchlorid. Eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$ ), erhalten durch Zusatz einer berechneten Menge Schwefelsäure zu einer basischen Lösung von *schwefelsaurem Eisenoxyd* von bekanntem Gehalt ist noch mehr dissociirt und enthält relativ mehr colloïd gelöstes Eisenoxyd, als die neutrale Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd. Dementsprechend ändert sich die Dissociation des Salzes mit der Verdünnung der Lösung ebenfalls noch weniger als die

(1) Ann. Phys. [2] 5, 45 bis 88. — (2) Vgl. JB. f. 1874, 100. — (3) Vgl. JB. f. 1874, 101.

des letzteren. Bei der Verdünnung von einem Gehalte von 0,57 bis 0,07 g Eisen in 10 ccm der Lösung, also bis auf das achtfache, bleibt die dissociirte Menge Eisenoxyd etwa 25 Proc. und die mit Schwefelsäure verbundene etwa 75 Proc. der Gesamtmenge des Eisenoxyds. Bei sehr stark concentrirten Lösungen sank indess die dissociirte Menge Eisenoxyd bis auf etwa 11 Proc. Ganz ähnliche Resultate ergeben Lösungen von *Ammoniumeisenalaun*. Das in dem Alaun enthaltene Alkalisalz hat keinen wesentlichen Einfluss, so dass wahrscheinlich der Eisenalaun in seiner Lösung völlig in schwefelsaures Alkali und in schwefelsaures Eisenoxyd zerlegt ist (1), welches letztere Salz sich dann für sich theilweise dissociirt. — Bezüglich des *Einflusses der Temperatur* auf die Dissociation der Eisenoxydsalze fand Wiedemann, dass eine concentrirte *Eisenchloridlösung* beim Erwärmen bis zu etwa 60° nicht merklich dissociirt wird. Dagegen steigt in einer Lösung von *salpetersaurem Eisenoxyd* die Menge des dissociirten Eisenoxyds ziemlich proportional der Temperaturerhöhung, in einer solchen von *schwefelsaurem Eisenoxyd* aber langsamer. — Die Bindung des Eisenoxyds durch *verschiedene Mengen Säure* ist für verschiedene Säuren sehr verschieden. In einer mit mehr oder weniger *Chlorwasserstoffsäure* versetzten und nicht zu verdünnten Lösung von colloïdem Eisenoxyd ist stets die ganze Menge der Säure mit einer äquivalenten Menge Eisenoxyd verbunden, soweit letzteres in genügender Menge vorhanden ist. Bei Salpetersäure oder Schwefelsäure haltenden Lösungen von viel Eisenoxyd wächst die Menge des gebildeten Salzes bei Zusatz von immer mehr Säure; aber selbst bei Gegenwart sehr bedeutender Säuremengen bestehen stets noch große Mengen von Eisenoxyd frei in der Lösung neben freier Säure fort. Bei gleichen Aequivalentmengen von Salpetersäure und Eisenoxyd sind etwa 80 Proc. beider verbunden;

(1) Favre und Valsen, JB. f. 1872, 88, sind schon früher durch Bestimmungen von Lösungswärmen zu dem Resultate gelangt, dass die Alaune nicht aus ihren constituirenden Bestandtheilen innerhalb einer wässrigen Lösung entstehen.



bei  $1\frac{1}{2}$  Aeq. Säure auf 1 Aeq. Oxyd bleiben immer noch 11 Proc. des letzteren frei. Bei 8 Aeq. *Weinsäure* sind noch 26,6 Proc. des Aequivalents Eisenoxyd dissociirt. Bei steigendem Zusatz von Schwefelsäure zu einer basischen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd wächst, abweichend von dem Verhalten der Salpetersäure, die Menge des gebildeten schwefelsauren Eisenoxyds erst etwas schneller als dem Zuwachs an Schwefelsäure entspricht, bis bei Anwendung gleicher Aeq. der Säure und des Oxyds 75 Proc. gebunden sind; dann steigt die Menge des gebildeten Salzes bei weiterem Zusatz von Säure immer langsamer; das gebundene Eisenoxyd beträgt bei  $1\frac{1}{2}$  Aeq. Säure etwa 86, bei 2 Aeq. Säure etwa 96 Proc. des 1 Aeq. Oxyd. — Auch der Austausch von Eisenoxydsalzen und *anderen Salzen* ließ sich aus der Veränderung des der Gewichtseinheit Eisen in der Lösung zukommenden Magnetismus ableiten. Das Eisenchlorid verhielt sich gegen die seiner Lösung zugefügten Salze sehr verschieden. Die *salpetersauren Salze* des Kaliums, Natriums, Ammoniums tauschen merkwürdigerweise mit dem Eisenchlorid kaum ihre Bestandtheile aus, selbst bei bedeutenden Mengen der ersteren. Die dissociirten Mengen des Eisenchlorids sind fast die gleichen, wie bei Verdünnung seiner Lösung mit Wasser allein. Auch bei Zusatz von *chlorsaurem Natron* ist der Austausch nicht bedeutend. Eine viel bedeutendere Umsetzung findet durch Beifügung von *schwefelsauren Salzen* zur Eisenchloridlösung statt. Am stärksten ist der Austausch mit schwefelsaurem Mangan, schwächer der Reihe nach mit schwefelsaurem Kupfer; schwefelsaurem Ammon; schwefelsaurem Natron; mit schwefelsaurem Zink und schwefelsaurer Magnesia; endlich mit schwefelsaurem Nickel und Kobalt. In hohem Grade erfolgt die Umsetzung der Bestandtheile zwischen *essigsauren Salzen* und Eisenchlorid. In einer Lösung von 1 Aeq. essigsaurem Kali oder Natron und 1 Aeq. Eisenchlorid ist ebensoviele Eisenoxyd, nämlich 82 Proc., colloïd gelöst wie in einer reinen Lösung von essigsaurem Eisenoxyd von gleichem Eisengehalt. Beim Erwärmen dieser Lösung dissociirt sich das gebildete essigsaure Eisenoxyd noch weiter und alles Eisenoxyd fällt aus der

Lösung nieder. Hierauf beruht ja die bei Analysen so häufig vorgenommene Abscheidung des Eisenoxyds aus Lösungen durch Zusatz von essigsaurem Natron und Erhitzen. — Weder bei den Oxyden des Chroms, noch bei denen des Nickels, Kobalts, Kupfers, Mangans konnte bisher eine ähnliche lösliche Modification mit schwächerem Magnetismus wie beim Eisenoxyd nachgewiesen werden. Somit sind die magnetischen Untersuchungen vorläufig auf die Eisenoxydsalze beschränkt.

---

#### Elektrisch-chemische Untersuchungen.

H. Fritsch (1) theilt Versuche über die *Erregung der Elektricität durch Druck und Reibung* mit. Kalkspath wird durch Druck nur auf denjenigen Flächen elektrisch, wo er mit fremden Körpern sich berührt. Zink-, Kupfer-, Messingplatten, mit dem Violinbogen in Transversalschwingungen versetzt, wurden negativ; wenn sie nicht tönten, positiv. Kupferplatten mit weißer Seide gepeitscht wurden positiv bei senkrechtem Schlag, negativ bei streifendem. Leichte Reibung des Randes machte negativ, starke positiv. Eine Hartgummiplatte wurde durch langsamen Strich mit einem festgefalteten Leinentuch negativ, durch einen schnellen positiv. Weiße Seide macht den Hauptblätterdurchgang von Gyps positiv, den secundären negativ. Für die vielen Verschiedenheiten, die sich auch sonst noch ergaben, lassen sich keine Regeln auffinden.

E. Dorn (2) bringt neue Beobachtungen über *die beim Durchströmen des Wassers durch Röhren erzeugten elektrischen Ströme*, aus denen hervorgeht, daß Ströme auch in weiten Röhren entstehen, daß sie von der Beschaffenheit der Röhrenwände abhängig und dem Druck proportional sind. E. Edlund (3)

(1) Ann. Phys. [2] 5, 143. — (2) Ann. Phys. [2] 5, 20. — (3) Ann. Phys. [2] 5, 489.

und H. Haga (1) besprechen die Abweichung Ihrer bezüglichen Resultate (2).

F. Braun (3) hat eine wichtige Arbeit über die *Elektritätsentwicklung als Aequivalent chemischer Prozesse* veröffentlicht. Nachdem Er den Satz bewiesen, daß Wärme niemals ihrer ganzen Menge nach in elektrische Strömung umgesetzt werden kann, sondern höchstens bis zu demselben Betrage, bis zu welchem sie auch in mechanische Arbeit überführbar ist, betrachtet Er den Vorgang der Bildung eines Salzes aus Säure und Basis in einer unpolarisirbaren Combination als umkehrbaren Kreisproceß, wobei die aus Wärme erzeugte Arbeitsmenge eine Function der höchsten bei der Elektrolyse vorkommenden Temperatur ist. Es ergibt sich daraus, daß z. B. im Daniell'schen Element die elektromotorische Kraft nicht gleich der Differenz der Wärmetönungen bei der Verbindung von  $(\text{Zn}, \text{SO}_4)$  und von  $(\text{Cu}, \text{SO}_4)$  ist, sondern daß wenn man die Wärmetönungen mit  $W$  bezeichnet, die elektromotorische Kraft :

$$E = W(\text{Zn}, \text{SO}_4) f(t) - W(\text{Cu}, \text{SO}_4) \varphi(t)$$

ist, worin  $f(t)$  und  $\varphi(t)$  zwei den betreffenden Verbindungen eigenthümliche Functionen der Temperatur sind. — Für die elektromotorische Kraft inconstanter Ketten leitet Braun den vorläufig nur als annähernd richtig hingestellten Satz ab : Bildet man die Summe der potenziellen Energien des einen Metalls zu den beiden Ionen des Elektrolyts, desgleichen die entsprechende Summe für das andere Metall, so ist die Differenz dieser Summen gleich der elektromotorischen Kraft der offenen einfachen Kette.

W. E. Ayrton und J. Perry (4) haben durch sehr sorgfältige Versuche von Neuem nachgewiesen, daß die elektromotorische Kraft einer Kette die algebraische Summe aller Spannungsdifferenzen der sich berührenden Körper ist. Folgende fünf Combinationen zeigen, mit welchem Grade der Genauigkeit dieß stattfindet. Es wurden untersucht : I. Eine Daniell'sche

(1) Ann. Phys. [2] 5, 287. — (2) JB. f. 1877, 154. — (3) Ann. Phys. [2] 5, 182. — (4) Lond. R. Soc. Proc. 27, 196.

Kette mit reiner gesättigter Kupfersulfatlösung als erster ( $F_1$ ) und nahezu reiner gesättigter Zinksulfatlösung als zweiter Flüssigkeit ( $F_2$ ). II. Daniell mit destillirtem Wasser ( $F_2$ ) und reiner gesättigter Kupfersulfatlösung ( $F_1$ ). III. Daniell mit sehr verdünnter Zinksulfatlösung und etwas unreiner gesättigter Kupfersulfatlösung ( $F_1$ ).  $S$  ist die Summe der Spannungsdifferenzen und  $E$  die direct bestimmte elektromotorische Kraft :

| Element | (Cu $F_1$ ) | + | (F $_1$ F $_2$ ) | + | (F $_2$ Zn) | + | (ZnCu) | = | $S$   | $E$             |
|---------|-------------|---|------------------|---|-------------|---|--------|---|-------|-----------------|
| I       | 0,028       | — | 0,083            | + | 0,358       | + | 0,750  | = | 1,103 | 1,068 bis 1,081 |
| II      | 0,028       | + | 0,071            | + | 0,126       | + | 0,750  | = | 0,975 | 0,995           |
| III     | 0           | + | 0,068            | + | 0,177       | + | 0,750  | = | 0,990 | 1,010.          |

Die einfache Combination Kupfer, nahezu reine gesättigte Zinksulfatlösung und Zink gab :

$$- 0,113 + 0,358 + 0,750 = 0,995 \quad E = 1,000.$$

Dieselbe mit destillirtem Wasser als Flüssigkeit :

$$0,074 + 0,126 + 0,750 = 0,950 \quad E = 0,882 \text{ bis } 0,942.$$

Zwischen den beiden vorgenannten Autoren (1) und R. B. Clifton (2) hat eine Prioritätserörterung wegen der von dem Ersteren früher veröffentlichten Resultate (3) stattgefunden. Dieselbe bietet sachlich nichts Neues.

F. Streintz (4) hat die *elektromotorische Kraft von Metallen in den wässerigen Lösungen ihrer Sulfate, Nitrats und Chloride* durch elektrometrische Messung bestimmt. Zunächst wurden immer je zwei Metalle jedes in seiner Sulfatlösung combinirt, indem die Lösungen durch schwach angesäuertes Wasser in Verbindung gesetzt wurden. Abhängigkeit von der Concentration der Lösung war nur bei starker Verdünnung zu bemerken, deren Anwendung vermieden wurde. Indem die elektromotorische Kraft von Zink in Zinkvitriol gegen Kupfer in Kupfervitriol  $Zn, Cu = 100$  gesetzt wurde, entstanden die Zahlen der ersten Columne der Tabelle; die Kraft derselben Metalle in den Nitratlösungen = 100 gesetzt giebt die zweite

(1) Phil. Mag. [5] 5, 219. — (2) Phil. Mag. [5] 5, 867. — (3) JB. f. 1877, 149. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 410.

Columnne und die in den *Chloridlösungen* = 100 gesetzt die dritte Columnne. Beide letztere Columnnen bezeichnen die Spannung sofort nach Zusammenstellung der Combination; nach längerem Eintauchen traten hier meist kleine Aenderungen ein. Die elektromotorische Kraft von Zink und Kupfer in den Sulfaten zeigte zu der in den Nitraten, zu der in den Chloriden und zum gewöhnlichen Daniell das Verhältniß 100 : 99,3 : 90,7 : 101.

|       | Sulfate | Nitrate | Chloride |
|-------|---------|---------|----------|
| Mg Zn | 67,0    | 58,1    | 80,0     |
| Mg Cu | 167,5   | 159,1   | 180,4    |
| Zn Al |         | 38,9    | 16,5     |
| Al Cu |         | 60,7    | 84,5     |
| Zn Cd | 32,6    | 17,5    | 20,2     |
| Cd Cu | 67,6    | 81,8    | 79,6     |
| Zn Fe |         | 41,7    | 45,9     |
| Fe Cu |         | 57,3    | 58,5     |
| Zn Sn | 44,3    | 25,6    | 52,0     |
| Sn Cu | 55,6    | 74,8    | 48,7     |
| Zn Bi | 88,5    | 74,8    | 61,9     |
| Bi Cu | 16,5    | 25,7    | 87,0     |
| Zn Co | 70,2    | 67,6    | 78,1     |
| Co Cu | 29,4    | 34,0    | 27,4     |
| Zn Sb |         |         | 80,9     |
| Sb Cu |         |         | 19,2     |
| Zn Ni |         | 82,6    | 108,9    |
| Cu Ni |         | 17,4    | 9,0      |
| Zn Hg | 182,8   |         | 118,2    |
| Cu Hg | 88,0    |         | 18,4     |
| Zn Pt |         |         | 157,7    |
| Cu Pt |         |         | 57,4     |
| Zn Au |         |         | 195,0    |
| Cu Au |         |         | 94,4     |
| Zn Pb |         | 40,0    |          |
| Pb Cu |         | 60,8    |          |
| Zn Ag | 182,6   | 142,0   |          |
| Cu Ag | 88,6    | 42,1    |          |
| Zn Cu | 100,0   | 100,0   | 100,0    |

W. E. Ayrton und J. Perry (1) haben aus Magnesium, Quecksilber und Platin ein *Element* zusammengesetzt, das keinen Elektrolyt enthält und doch eine elektromotorische Kraft von fast  $1\frac{1}{2}$  Daniell besitzt. Die Autoren halten die chemische Arbeit bei der Bildung des festen Magnesiumamalgams auf der Contactfläche für das Aequivalent der Stromerregung.

Dieselben (2) haben auch die *elektromotorische Kraft* von Kupfer und Zink mit schlechten Leitern als Erregern untersucht. Paraffin giebt bei einigen Graden über dem Schmelzpunkt eine Spannung, die gleich der Differenz zwischen Zink und Kupfer ( $=0,75$  Volts) ist. Guttapercha gab bei steigender Temperatur bis zu  $0,789$  Volts. Ebonit gab keine Ladung, so lange es nicht durch die Hitze zersetzt wurde. Kautschuk bei  $190^{\circ}$  gab  $0,17$ , bei  $100^{\circ}$   $0,36$ ; Schellack bei höheren Temperaturen als  $28^{\circ}$  constant  $1,12$  Volts.

E. Riecke (3) hat die *elektromotorische Kraft des Groveschen Elementes* ausgedrückt in den Einheiten von Siemens und Weber  $= 19,80$  gefunden.

O. J. Lodge (4) beschreibt eine *Form des Daniell'schen Elements*, die sich besonders zur Normaleinheit für elektromotorische Kraft eignet.

H. C. Russel (5) hat das gewöhnliche *Element mit saurem chroms. Kalium* dadurch constanter gemacht, daß Er die Lösung langsam (1 Tropfen in der Secunde) von oben zuträufeln läßt, während der Ueberschuß durch ein auf den Grund reichendes Rohr abtrüfeln.

A. Gaiffe (6) hat dem *Braunsteinelement* eine etwas andere Einrichtung gegeben. Der Kohlencylinder ist von Löchern durchbohrt, die mit Braunsteinkörnern gefüllt werden. Die erregende Flüssigkeit ist eine neutrale Lösung von 20 Proc. blei-freiem Zinkchlorür.

(1) Lond. R. Soc. Proc. 27, 219. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 27, 222. — (3) Ann. Phys. [2] 8, 86. — (4) Phil. Mag. [5] 5, 1; Dingl. pol. J. 228, 378. — (5) Phil. Mag. [5] 5, 201. — (6) Compt. rend. 88, 728.

Auch Leclanché (1) hat die letzte Einrichtung (2) Seines *Elementes* weiter vervollkommenet, indem Er namentlich das Volumen des depolarisirenden Gemenges verminderte.

Ducrotet (3) hat die *Chromsäurekette* vervollkommenet. Die erregende Flüssigkeit besteht aus 2 l Wasser mit 200 g  $K_2Cr_2O_7$ , 15 bis 20 g  $H_2SO_4$  und 5 g schwefels. Quecksilberoxyd, um das Zink amalgamirt zu erhalten. Durch jedes Glas wird ein Luftstrom zur Depolarisation geleitet.

W. Ladd (4) beschreibt die *Batterie des Dr. Byrne*. Es ist eine Chromsäurebatterie, worin die Kohlenplatten durch mit Blei überzogene Kupferplatten ersetzt sind, deren dem Zink zugekehrte Seiten mit dünnen Platinblechen belegt und deren Rückseiten lackirt sind. Luft wird zwischen den Platten durch die Flüssigkeit getrieben. Auch wird als Flüssigkeit ( $1/10$ ) verdünnte Schwefelsäure angewandt.

Muirhead und Latimer Clark (5) empfehlen als *Normalelemente*, der Erstere das Warren de la Rue'sche Chlor-silberelement (6), dessen elektromotorische Kraft = 1,065 Volts ist, der Letztere ein Element mit Quecksilber und Zink, dessen Erreger eine auf das Quecksilber gegossene flüssige Paste von schwefels. Quecksilberoxydul, mit concentrirter Zinkvitriollösung gekocht, ist. Die elektromotorische Kraft ist 1,456 Volts.

L. Ponci (7) bildet ein *Element mit Eisenlösungen*. Kohle in Eisenchloridlösung von 35° Beaumé und Eisenblech in Eisenchlorürlösung von 35° Beaumé sind durch eine Thonzelle geschieden. Die elektromotorische Kraft ist etwa 0,9 Daniell.

Pulvermacher (8) beschreibt ein *Element mit einer Flüssigkeit*, das durch die atmosphärische Luft depolarisirt wird. Die Erregungsflüssigkeit (verdünnte Schwefelsäure, kaustische Kalilösung oder Salmiaklösung) befindet sich in einem porösen

(1) Compt. rend. 37, 329. — (2) JB. f. 1876, 113. — (3) Ann. Phys. Beibl. 2, 611 aus Mondes 46, 307. — (4) Nature 18, 506; Ann. Phys. Beibl. 2, 611. — (5) Ann. Phys. Beibl. 2, 565 aus J. of the Soc. of Telegr. Engineers 7, 58. — (6) JB. f. 1875, 95. — (7) Ann. Phys. Beibl. 2, 42 aus L'elettriciista 1, 384. — (8) Compt. rend. 37, 22.

Cylinder. Ein Zinkstab taucht hinein und bildet das positive Metall. Das negative wird durch einen langen, spiralförmig um den Cylinder gewundenen Silber- oder Platindraht (je nach der Flüssigkeit) gebildet, der an sehr vielen Stellen mit der die Poren durchdringenden Flüssigkeit in Berührung kommt. Die äußere Luft wirkt an diesen Stellen beständig oxydirend und bewirkt so die Depolarisirung.

J. J. Hefs (1) empfiehlt eine neue Batterieform mit bequemer Tauchvorrichtung.

J. Regnaud (2) hat eine Säule aus festem und flüssigem Gallium gebildet, deren erregende Flüssigkeit neutrale Galliumsalzlösung ist. Das feste Gallium wird positiv, das flüssige negativ elektrisch.

W. Beetz (3) hat die elektromotorische Kraft und den inneren Widerstand der Noë'schen und der Clamond-Koch'schen *Thermosäulen* (4) unter verschiedenen Umständen bestimmt.

V. Riatti und G. Montanari (5) haben einige Beobachtungen über *Elektromose* und ein neues elektromotisches Element mitgeteilt. Erstere zeigt sich darin, daß wenn man ein Drahtbündel und ein Blech von gleichem Metall in eine erregende Flüssigkeit senkt, ein Strom entsteht, der dem capillaren Ansteigen derselben in dem Drahtbündel zugeschrieben werden muß.

G. Gore (6) hat die *thermoëlektrischen Eigenschaften von Flüssigkeiten* in Berührung mit erhitzten Metallplatten (Platin, Gold, Palladium) untersucht. In Uebereinstimmung mit einer früheren Arbeit (7) fand Er hier mit sehr vervollkommneter Methode, daß von der Regel, daß saure Flüssigkeiten thermoëlektropositiv, basische negativ werden, einige Ausnahmen bestehen. Dazu gehören Lösungen von seleniger Säure, schwefels. Nickel, salpeters. Silber, Chromalaun, schwefels. Mangan. Nach längerer

(1) Dingl. pol. J. 220, 326. — (2) Compt. rend. 90, 1457. — (3) Ann. Phys. [2] 3, 4. — (4) JB. f. 1872, 124 u. f. 1874, 125. — (5) Ann. Phys. Beibl. 3, 43 aus L'electricité 1, 248. — (6) Lond. R. Soc. Proc. 27, 518; im Ausz. dasselbst 8. 272; Ann. Phys. Beibl. 3, 430, 617. — (7) JB. f. 1871, 181.



Dauer der Erwärmung steigt oft die Stromstärke, z. B. bei Palladium in saurer chroms. Kalilösung, Platin in Kalilauge, Gold und Palladium in kohlens. Kali, und bei allen drei Metallen in kohlens. Natron. Bei Bromnickel wächst die Stromstärke gleichförmig mit der Erwärmung bis  $65\frac{1}{2}^{\circ}$  und nimmt dann bis zur letzten untersuchten Temperatur von  $93^{\circ}$  gleichförmig ab. Bei Chromalaun hat die Stromstärke bei  $71^{\circ}$  ein Maximum und sinkt bei  $92^{\circ}$  etwas unter Null, um dann wieder zu steigen. Bei schwefels. Nickel ist der Strom fast unmerklich bis zu  $43^{\circ}$  und wächst dann proportional der Temperatur; ähnlich verhält sich salpeters. Nickel. Die Natur der Metalle ist, da jede chemische Wirkung ausgeschlossen ist, fast ohne Einfluss auf die Stromrichtung, beeinflusst aber die Stromstärke. Gore schließt aus Seinen Versuchen, daß die Ströme weder durch chemische Wirkungen, noch durch Dissociation der Flüssigkeiten, noch durch in den Metallen occludirte Gase, sondern allein durch die Wärme erzeugt werden, wovon ein Theil zur Stromerzeugung verbraucht wird; daß sie also ächte thermoëlektrische Ströme sind und daß die Ausnahmen von einer Aenderung der Molekularstructur der Flüssigkeiten durch die Wärme herrühren. Es ist Ihm auch gelungen nachzuweisen, daß beim Eintauchen von Platinstreifen in verschiedene Flüssigkeiten kleine Temperaturänderungen eintreten, also das inverse Phänomen der Thermoëlektricität.

Knott, Gordon, Mac Gregor und C. Michie Sunth (1) haben die *thermoëlektrischen Eigenschaften des Kobalts* untersucht. Ein Thermoëlement aus einer elektrolytisch dargestellten Kobaltplatte und Palladium zeigte bei etwa  $260^{\circ}$  einen neutralen Punkt. Die Curve der thermoëlektromotorischen Kräfte ist bei niederen Temperaturen parabolisch, nähert sich aber bei höheren einer geraden Linie.

A. Naccari und M. Bellati (2) haben den Einfluss der Temperatur und Zusammensetzung auf die *thermoëlektrischen Eigenschaften einiger Legirungen* erforscht.

(1) Ann. Phys. Beibl. 2, 277 aus Edinb. Soc. Proc. 2, 421. — (2) Ann. Phys. Beibl. 2, 102 aus L'elettrocista 1, 329, 362.

G. W. von Tunzelmann (1) hat *Thermoströme in Drähten durch Dehnung* erzeugt.

Nach W. Thomson (2) ist die *Pyroelektricität* von Krystallen am besten durch die Annahme einer inneren dielektrischen Spannung der Moleküle zu erklären, deren Grad von der Temperatur abhängt. Durch diesen elektrischen Zustand wird auf der Grenzfläche gegen den umgebenden Körper eine elektrische Vertheilung inducirt, der Art, daß die Gesamtwirkung auf jeden äußeren Punkt gleich Null ist. Wird der Krystall aber quer gegen die elektrische Achsenrichtung zerbrochen, so zeigen die beiden Hälften entgegengesetzte Elektricität, die nicht nur von den Bruchflächen, sondern von der Aenderung der elektrischen Vertheilung auf der Oberfläche herrührt und langsam verschwindet, indem sich auf jedem Bruchstück, je nach der Leitungsfähigkeit schneller oder langsamer, ein Zustand mit der Wirkung Null nach außen herstellt. Auch bei Temperaturänderungen ändert sich die innere Vertheilung und da die äußere nur langsam folgt, so zeigt sich anfänglich der Körper elektrisch. Ein solcher Krystall muß also, wenn er unter dem Einfluß äußerer elektrischer Kräfte bewegt wird, Temperaturänderungen erfahren, die unabhängig von der elektrischen Vertheilung auf seiner Oberfläche sind.

H. Herwig (3) hat nachgewiesen, daß eine *Wärmeentwicklung durch Drehen der elektrischen Moleküle* stattfindet, wenn eine Flüssigkeitsschicht zwischen Platinblechen bis zu einer Potentialdifferenz elektrisirt wird, die zur Zersetzung nicht ausreicht, die Moleküle des Elektrolyts (Wasser) aber richtet. In einer weiteren Abhandlung leitet Derselbe (4) aus der zur vollen Ladung einer condensatorischen Platinwasserzelle erforderlichen Elektricitätsmenge die *Distanz der Mittelpunkte* je zweier Moleküle im flüssigen Wasser zu höchstens 0,186 Milliontel Millimeter ab.

(1) Chem. News 37, 118; Ann. Phys. Beibl. 2, 278. — (2) Phil. Mag. [5] 5, 26. — (3) Ann. Phys. [2] 4, 187. — (4) Ann. Phys. [2] 4, 465.

W. Beetz (1) hat über die *Elektricitäts-erregung beim Contact fester und gasförmiger Körper* neue Untersuchungen (2) angestellt, die sich vorzugsweise auf Palladium- und Kohlenelektroden beziehen. Palladiumplatten sind sehr schwer wasserstofffrei zu erhalten. Entwickelt man längere Zeit Sauerstoff an einer solchen, so wird sie frei von Wasserstoff, überzieht sich aber mit einer braunen Oxydschicht.  $\text{Zn} | \text{Pt}$  bezeichne die elektromotorische Kraft der beiden Metalle in verdünnter Schwefelsäure,  $\text{Zn} | \text{Pt}, \text{H}$  dieselbe, wenn das Platin mit Wasserstoff bekleidet ist; dann ist in Daniell's ( $D$ ) ausgedrückt :

$$\text{Zn} | \text{Pt} = 1,61 D$$

$$\text{Zn} | \text{Pt}, \text{H} = 0,80 D$$

$\text{Zn} | \text{Pd} = 1,90$  bis  $2,03 D$  schwankend, wenn das oxydirte Palladiumblech nur mechanisch abgerieben, dagegen  $\text{Zn} | \text{Pd} = 1,28 D$ , wenn es mit verdünnter Salzsäure gereinigt war. Mit von außen zugeführtem Sauerstoff umgebene Palladiumplatten unterscheiden sich in ihrem Verhalten nicht von reinen. Wird der verdünnten Säure, die das eine Blech umgiebt, dagegen längere Zeit Wasserstoff zugeführt, so ist  $\text{Zn} | \text{Pd}, \text{H} = 0,69 D$ . Es wäre also  $\text{Pd}, \text{H} | \text{Pd} = 0,59 D$ , während Beetz früher  $\text{Pt}, \text{H} | \text{Pt} = 0,81 D$  gefunden hatte. Die elektromotorische Kraft von  $\text{Zn} | \text{Pd}, \text{H}$  war eben so groß, wenn der Wasserstoff an der Platte elektrolytisch entwickelt war. Als positive Elektrode angewandt bräunte sich das Palladium rasch und wurde stark negativ, sodaß sich  $\text{Zn} | \text{Pd}_0 = 2,12 D$  und die Gesamtpolarisation  $\text{Pd}_\text{H} | \text{Pd}_0 = 1,80 D$  ergab. Weitere Versuche wurden mit den Gasen Chlor, Kohlenoxyd, Aethylen und Schwefelwasserstoff angestellt, womit die die Platte umgebende Flüssigkeit gesättigt wurde. Es ergab sich :

$$\text{Zn} | \text{Pd}, \text{Cl} = 2,04 D$$

$$\text{Pd} | \text{Pd}, \text{Cl} = 0,76 D$$

$$\text{Zn} | \text{Pd}, \text{C}_2\text{H}_4 = 1,23 D$$

$$\text{Pd}, \text{C}_2\text{H}_4 | \text{Pd} = 0,05 D$$

$$\text{Zn} | \text{Pd}, \text{CO} = 1,05 D$$

$$\text{Pd}, \text{CO} | \text{Pd} = 0,28 D$$

$$\text{Zn} | \text{Pd}, \text{H}_2\text{S} = 0,87 D$$

$$\text{Pd}, \text{H}_2\text{S} | \text{Pd} = 0,41 D.$$

(1) Ann. Phys. [2] 5, 1; Phys. Mag. [5] 7, 1. — (2) Die älteren siehe JB. f. 1849, 202.

Die gebrauchten Kohlen waren Stäbe, wie man sie zur elektrischen Lampe verwendet. Sie gaben  $\text{Zn} | \text{C} = 1,31 D$ . Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Aethylen von außen zugeführt verhielten sich gegen diese Kohlen völlig indifferent; sie scheinen von denselben gar nicht absorbiert zu werden. Chlor, so lange zugeleitet bis es nicht mehr vollkommen absorbiert wurde, gab :

$$\text{Zn} | \text{C}, \text{Cl} = 1,97 D$$

$$\text{C} | \text{C}, \text{Cl} = 0,69 D.$$

Wurde das Chlor durch Elektrolyse von Salzsäure an der Kohle entwickelt, so war  $\text{Zn} | \text{C}, \text{Cl} = 2,19 D$ . Nach Elektrolyse von Wasser zwischen Kohlenelektroden in verdünnter Schwefelsäure wurde gemessen :

$$\text{Zn} | \text{C}_\text{H} = 0,26 D$$

$$\text{Zn} | \text{C}_\text{O} = 2,27 D$$

$$\text{C}_\text{H} | \text{C}_\text{O} = 2,07 D.$$

Ferner durch directe Vergleichung :

$$\text{C}_\text{H} | \text{C} = 1,09 D$$

$$\text{C} | \text{C}_\text{O} = 1,05 D,$$

woraus sich ergeben würde :

$$\text{C}_\text{H} | \text{C}_\text{O} = 2,14 D.$$

Kohlenelektroden, an denen H oder O entwickelt worden ist, verlieren nur sehr langsam ihre erhöhte Wirksamkeit gegen reine Kohle, die mit Sauerstoff beladene rascher als die andere, indem der Sauerstoff zur Oxydation der Kohle in Kohlensäure und Kohlenoxyd verwendet wird, die man leicht nachweisen kann. Gegen Schwefelwasserstoff zeigte sich Kohle erst dann empfindlich, wenn die umgebende verdünnte Säure mehrmals stark damit geschwängert worden war. Man fand :

$$\text{Zn} | \text{C}, \text{H}_2\text{S} = 1,02 D \quad \text{also :} \quad \text{C}, \text{H}_2\text{S} | \text{C} = 0,29 D.$$

Gegen Chlor verhalten sich Platin, Palladium und Kohle so gleich, daß es scheint, als ob die Platten nur als Leiter, die Gaslösung als Erreger wirkte, denn die elektromotorischen Kräfte sind fast gleich. Das Chlor dringt nicht in ähnlicher Weise in das Platin ein, wie es Crova (1) und Root (2) für den Wasserstoff nach-

gewiesen haben. Beetz kommt zu dem Schlusse, daß man es mit einer elektromotorischen Kraft der Gase nie zu thun habe, sondern mit Spannungsdifferenzen zwischen verschiedenartigen Leitungsflüssigkeiten oder mit Veränderungen der Metalle durch Occlusion von Gasen, die nicht mehr den gasförmigen Zustand behaupten (1).

H. F. Morley (2) hat an Grove's *Gasbatterie* verschiedene Versuche angestellt. Die nicht platinirten Platten des Elements tauchten völlig in die verdünnte Säure ein. Nach der Ladung mit Wasserstoff und Sauerstoff und Schließung nimmt die Stromstärke rasch bis zu einem constanten Werth ab, was von der Aufzehrung des in der Flüssigkeit gelösten Gases herrühre. Bei plötzlicher Vermehrung des Widerstands sinkt erst die Stromstärke, um langsam wieder zu steigen, weil weniger Gas verbraucht wird, dieses sich also im Wasser in größerer Menge durch Absorption anhäufen kann und also die elektromotorische Kraft zunimmt. Bei plötzlicher Widerstandsverminderung steigt erst die Stromstärke und sinkt dann wieder. Vergrößert man die von den Gasen berührte Oberfläche, so wird der Strom kräftiger, weil sich das in der Flüssigkeit verzehrte Gas durch Absorption rascher ersetzt. Hieraus und aus einigen ähnlichen Beobachtungen ist zu schließen, daß die Berührungsfläche der gasbeladenen Platinbleche mit der Flüssigkeit der Sitz der elektromotorischen Kraft ist. — Nach längerer Schließung steigt mit zunehmendem Gasdruck die Stromintensität.

Aus elektrometrischen Versuchen von F. Exner (3) über die galvanische *Polarisation von Platin in Wasser* erhellt, daß man sich, um richtige Werthe derselben zu erhalten, vollkommen unabhängig machen muß von elektrolytischer Convection (4), was durch Auskochen des Wassers erreicht wird. Ist diese Bedingung erfüllt, so ist die elektromotorische Kraft der Polarisation bei von 0 an wachsender elektromotorischer Kraft des

(1) Vgl. Macaluso, JB. f. 1874, 126. — (2) Phil. Mag. [5] 5, 272; im Ausz. Chem. News 37, 79; Ann. Phys. Beibl. 3, 266. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 281; Ann. Phys. [2] 5, 388. — (4) JB. f. 1873, 125.

primären Stroms immer letzterer gleich, bis zu dem Punkt, wo die Wasserzersetzung eintritt und die Polarisation ihr Maximum erreicht. Der Werth dieses letzteren ist von der je nach den Versuchsbedingungen verschiedenen Bildung von Wasserstoffhyperoxyd abhängig; zwischen Wollaston'schen Platinspitzen = 2,03 bis 2,06 Daniell; zwischen Platinblechen 1,71; bei höherer Temperatur kleiner als bei niedrigerer.

G. Lippmann (1) hat beobachtet, daß die *Depolarisation von Metallelektroden durch Salzlösungen* nur stattfindet, wenn das Salz das Metall der Elektrode enthält. Man könne durch Beobachtung der Polarisation sogar nachweisen, ob die Salzlösung das betreffende Metall enthalte oder nicht; die Depolarisation einer Kupferelektrode finde statt, wenn die Lösung nur  $\frac{1}{5000}$  schwefels. Kupfer enthalte.

F. Auerbach (2) hat durch umfangreiche Versuche mit großer Wahrscheinlichkeit festgestellt, daß der *Leitungswiderstand des Eisens* mit der Stromstärke zunimmt und daß diese Zunahme von der durch den Strom selbst hervorgerufenen Circularmagnetisirung des Drahtes herrührt.

H. J. Rink (3) hat die *Veränderung im Widerstande des Quecksilbers durch die Temperatur* bestimmt und durch die Formel ausgedrückt:

$$W_t = W_0 (1 + 0,000\,929\,t + 0,000\,000\,6\,t^2).$$

R. Lenz (4) hat den *Widerstand verdünnter Lösungen von Verbindungen* des Kaliums, Natriums, des Ammoniums und des Wasserstoffs nach der Methode von F. Kohlrausch bestimmt. In der folgenden die Resultate enthaltenden Tabelle geben die Werthe  $L^{\frac{1}{4}}$  u. s. w. die äquivalente Leitungsfähigkeit der Lösungen an, die  $\frac{1}{4}$  Aeq. der betreffenden Substanz in 1 l enthalten, d. h. die auf den Gehalt äquivalenter Mengen

(1) Compt. rend. 33, 1540; Phil. Mag. [5] 3, 159. — (2) Ann. Phys. [2] 5, 289. — (3) Ann. Phys. Beibl. 2, 278 aus Verslag. en Mededeel. d. kon. Akad. van Wetensch. Afd. Naturk. [2] 11, 1. — (4) Ann. Phys. Beibl. 2, 710 aus Mém. de l'acad. de St. Pétersbourg [5] 23, Nr. 3.

berechneten Leitungsfähigkeiten. Ist  $R$  der spec. Widerstand,  $p$  der Gehalt an Substanz, so ist  $L = 1000 : p \cdot R$ .

| Salz                | $L^{1/4}$ | $L^{1/6}$ | $L^{1/16}$ | $L^{1/28}$ | $L^{1/64}$ |
|---------------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| $H_2Cl_2$           | 98,1      | 102,2     | 105,1      | 107,2      | 108,5      |
| $H_2, 2(NO_3)$      | 96,8      | 101,3     | 104,5      | 106,8      | 108,4      |
| $H_2SO_4$           | 58,5      | 63,6      | 68,3       | 73,7       | 79,9       |
| $H_2CrO_4$          | 75,0      | 79,2      | 82,3       | 84,4       | 85,9       |
| $H_2C_2O_4$         | 22,1      | 29,5      | 34,3       | 38,5       | 41,1       |
| $K_2Cl_2$           | 31,3      | 32,5      | 33,3       | 33,9       | 34,4       |
| $K_2, 2(NO_3)$      | 26,4      | 29,0      | 30,8       | 32,1       | 33,0       |
| $K_2SO_4$           | 23,5      | 25,7      | 27,8       | 29,7       | 31,5       |
| $K_2CrO_4$          | 24,6      | 26,4      | 28,2       | 29,7       | 31,3       |
| $K_2C_2O_4$         | 23,4      | 25,5      | 27,5       | 29,3       | 31,0       |
| $K_2CO_3$           | 22,9      | 24,3      | 26,7       | 28,4       | 29,9       |
| $K_2H_2O_2$         | 59,3      | 61,0      | 62,1       | 63,0       | 63,6       |
| $Na_2Cl_2$          | 23,7      | 25,7      | 27,2       | 28,2       | 29,0       |
| $Na_2, 2(NO_3)$     | 21,9      | 24,2      | 25,8       | 26,9       | 27,7       |
| $Na_2SO_4$          | 17,6      | 20,0      | 22,2       | 24,2       | 26,0       |
| $Na_2CrO_4$         | 18,6      | 20,7      | 22,6       | 24,4       | 26,0       |
| $Na_2CO_3$          | 16,2      | 18,5      | 20,6       | 22,6       | 24,5       |
| $Na_2H_2O_2$        | 50,7      | 53,5      | 55,5       | 56,9       | 57,9       |
| $Am_2Cl_2$          | 30,3      | 32,0      | 33,3       | 34,2       | 34,8       |
| $Am_2, 2(NO_3)$     | 28,2      | 30,3      | 31,7       | 32,8       | 33,5       |
| $Am_2SO_4$          | 22,6      | 25,0      | 27,2       | 29,2       | 31,2       |
| $Am_2CrO_4$         | 20,4      | 22,7      | 24,8       | 26,8       | 28,6       |
| $K_2H_2, 2(SO_4)$   | 63,6      | 70,5      | 78,3       | 87,4       | 97,7       |
| $K_2Cr_2O_7$        | 24,2      | 25,8      | 27,4       | 28,8       | 30,1       |
| $K_2H_2, 2(C_2O_4)$ | 11,1      | 13,5      | 15,7       | 17,8       | 19,7       |
| $K_2H_2, 2(CO_3)$   | 22,9      | 24,6      | 26,1       | 27,6       | 28,7       |
| $Na_2H_2, 2(CO_3)$  | 16,3      | 18,1      | 19,8       | 21,4       | 22,9       |
| $Am_2H_2, 2(SO_4)$  | 65,2      | 73,7      | 79,2       | 87,7       | 98,1       |
| $Am_2Cr_2O_7$       | 21,4      | 23,7      | 25,8       | 27,8       | 29,6       |
| $Am_2H_2, 2(CO_3)$  | 22,4      | 24,2      | 25,9       | 27,4       | 28,9       |

Bei sehr geringen Concentrationen besitzen die mit gleichem Ion behafteten Kalisalze alle gleiche äquivalente Leitungsfähigkeiten; bei stärkeren gehen sie weiter auseinander. Ihre Leitungsfähigkeiten haben dabei dieselbe Reihenfolge wie ihre Fluidität. Aetzkali macht eine Ausnahme. Die Natrium- und Ammoniumverbindungen verhalten sich ähnlich, mit Ausnahme

des schlecht leitenden Ammoniaks. Die Salze derselben Base haben also, unabhängig vom negativen Ion bei starken Verdünnungen nahezu gleiche Leitungsfähigkeit und das Verhältniß derjenigen von K, Na, Am ist wie 100 : 85,4 : 98,1. Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure besitzen die gleiche Leitungsfähigkeit, ebenso bei großer Verdünnung Schwefelsäure und Chromsäure. Oxalsäure verhält sich ganz anders. — Die Leitungsfähigkeiten von Kali und Natron schliessen sich der der Schwefelsäure an; mit wachsender Verdünnung nähern sich dieselben einander mehr und mehr. — Die Lösungen saurer Salze verhalten sich sehr nahe gleich. Das neutrale und saure chroms. Kali und Ammoniak haben gleiche äquivalente Leitungsfähigkeit, ebenso das neutrale und halbgesättigte kohlen. Kali, welche in der Lösung nicht zersetzt sind. Dagegen haben neutrales und saures schwefels. Kali eine sehr verschiedene. Die des letzteren ist beträchtlich kleiner als die Summe derjenigen des neutralen Salzes und der Säure, so daß das Salz in der Lösung gewiß nicht völlig dissociirt enthalten ist.

F. S. Svenson (1) hat die *elektrische Leitungsfähigkeit einiger Elektrolyte* untersucht. Bedeutet  $L$  das spec. Leistungsvermögen multiplicirt mit  $10^8$  in Siemens'schen Einheiten,  $p$  den Procentgehalt der Lösungen an Salz,  $t$  die Temperatur, so sind folgendes die Resultate für die Extreme der untersuchten Concentrationen :

|                                   | $p$   | $t$  | $L$ |
|-----------------------------------|-------|------|-----|
| Neutrales schwefels. Kali . . . { | 5     | 16   | 364 |
|                                   | 10    | 17   | 735 |
| Schwefels. Thonerde . . . {       | 1,86  | 18   | 77  |
|                                   | 17,18 | 17,5 | 315 |
| Ammoniakalaun . . . {             | 1,75  | 16   | 90  |
|                                   | 5,59  | 15   | 223 |
| Kalialaun . . . {                 | 1,25  | 15   | 60  |
|                                   | 6,06  | 17   | 267 |
| Natronalaun . . . {               | 1,76  | 15   | 83  |
|                                   | 15,50 | 15   | 855 |
| Eisenammoniakalaun . . . {        | 1,99  | 15   | 104 |
|                                   | 25,73 | 16   | 578 |

(1) Ann. Phys. Beibl. 2, 46 nach einer Lunder Inauguraldissertation.



|                             | $p$   | $t$  | $L$  |
|-----------------------------|-------|------|------|
| Grüner Chromalaun . . . . . | 1,89  | 15,5 | 85   |
|                             | 81,54 | 16   | 510  |
| Rother Chromalaun . . . . . | 1,89  | 15   | 66   |
|                             | 11,61 | 16   | 365. |

Beim Umwandeln der rothen Modification des Chromalauns in die grüne durch Erhitzen stieg die Temperatur bis 60° schnell, von 60 bis 80° aber sehr langsam; ein Zeichen, daß zu der zwischen diesen Temperaturen stattfindenden Umlagerung beträchtliche Wärmemengen verbraucht werden. Es findet hierbei eine räumliche Ausdehnung statt.

W. E. Ayrton und J. Perry(1) haben die *Leitungsfähigkeit schlechter Leiter* in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur  $t$  untersucht. Für eine Schicht von 1 cm Dicke und 1 qcm Querschnitt wurde der Widerstand  $w$  gefunden :

|                |                  |                          |          |
|----------------|------------------|--------------------------|----------|
| Paraffin, fest | $t = 46^{\circ}$ | $w = 84000 \cdot 10^8$   | Megohms. |
|                | 51°              | 1000 · 10 <sup>8</sup>   | "        |
| " flüssig      | 52°              | 10 · 10 <sup>8</sup>     | "        |
|                | 77,8°            | 1,354 · 10 <sup>8</sup>  | "        |
| Guttapercha    | 44°              | 8,930 · 10 <sup>8</sup>  | "        |
|                | 62,8°            | 1,298 · 10 <sup>8</sup>  | "        |
|                | 88°              | 0,5008 · 10 <sup>8</sup> | "        |
| Ebonit         | 36°              | 61030 · 10 <sup>8</sup>  | "        |
|                | 71°              | 19160 · 10 <sup>8</sup>  | "        |
|                | 96,8°            | 9696 · 10 <sup>8</sup>   | "        |
| Kautschuk      | 67°              | 5391 · 10 <sup>8</sup>   | "        |
|                | 90,7°            | 1015 · 10 <sup>8</sup>   | "        |

F. Exner und G. Goldschmidt (2) haben den *Einfluss der Temperatur auf das galvanische Leistungsvermögen der Flüssigkeiten* mittelst alternirender Ströme untersucht. Wasser, das aus Glasgefäßen zweimal destillirt war, zeigt eine regelmäßige Abnahme des Widerstandes von 23° bis zu einer Temperatur von 80 bis 90°, dann eine weit raschere bis zu den höchsten Beobachtungstemperaturen von 120 bis 130°. Die Veränderung rührt ohne Zweifel von der Auflösung des Glases her. Ganz

(1) Lond. R. Soc. Proc. 27, 229. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, 455; Ann. Phys. [2] 4, 417.

schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser zeigte eine Abnahme des Widerstandes bis zu einem Minimum, das 5 bis  $10^{\circ}$  unter dem Siedepunkt liegt, dann Ansteigen zu einem Maximum bei  $124^{\circ}$ , abermaliges Sinken bis zu einem Minimum und nochmaliges Ansteigen. Bei stärkerer Concentration verwischen sich die Maxima und Minima und der Widerstand fällt fast linear mit wachsender Temperatur. Die Unregelmäßigkeiten schreiben die Verf. der Neutralisirung der Schwefelsäure durch aus dem Glase aufgelöstes Natron zu. Schwefelsäure in vier Lösungen von 1, 9,5, 35,5 und 60,0 Proc.  $H_2SO_4$  in der Mischung ergaben von 23 bis etwas über  $200^{\circ}$  regelmäßige Abnahme des Widerstands auf die Hälfte. Salzsäure in zweiprocentiger Lösung erniedrigt den Widerstand zwischen 22 und  $202^{\circ}$  regelmäßig von 235 bis 132,5; in 36,3 procentiger Lösung von 106 auf 63 (bei  $215^{\circ}$ ). Die 18,2 procentige Lösung sinkt dagegen von 127 zu einem Minimum von 87 bei  $79^{\circ}$ , welches bis  $104^{\circ}$  constant bleibt. Dann findet Steigen zu einem Maximum (109) bei 133 bis  $140^{\circ}$  statt, darauf sinkt der Widerstand erst langsam, dann rascher auf 81 bei  $225^{\circ}$ . Salpetersäure von 6,0 Proc.  $HNO_3$  zeigt ein rasches Fallen des Widerstandes von 245 auf 120 zwischen 21 und  $199^{\circ}$ , darauf ein Anwachsen auf 142 bei  $241^{\circ}$ . Die 12,5 procentige Lösung fällt zwischen 21 und  $164^{\circ}$  von 156 auf 100 und behält diesen Widerstand fast ungeändert bis  $244^{\circ}$ , wo er nur auf 97 gesunken ist. Aehnlichen Verlauf zeigt die 18,5 procentige Lösung. Die 23,6 procentige hat nahezu gleichförmige Abnahme von 136 auf 89 bei  $209^{\circ}$ ; die 65,5 procentige fällt von 195 auf 91,5 bei  $227^{\circ}$  und steigt wieder auf 99 bei  $245^{\circ}$ .

R. Sabine (1) hat den Widerstand des krystallinischen Selens (2), wie es durch längeres Erwärmen auf  $200^{\circ}$  erhalten wird, untersucht. Zunächst hat Er gezeigt, daß der Widerstand sehr wesentlich von der Art der Zuleitung abhängt. Dasselbe Stück zeigte bei Eintauchen der Enden in Quecksilber einen

(1) Phil. Mag. [5] 5, 401. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 130 f.

trischen Ladung mit der elastischen Nachwirkung und sprechen deshalb von ihrer Viscosität.

L. Bleekrode (1) hat die *Elektricitätsleitung und Elektrolyse einfacher chemischer Verbindungen*, welche ohne Lösungsmittel flüssig zu erhalten sind, erforscht, um festzustellen, ob die Anwesenheit des Wasserstoffs, welcher in der Verbindung entweder durch Metalle oder durch Radicale vertretbar ist, mit der Fähigkeit für Elektrolyse verknüpft ist, und ob diese fehlt, wenn jener Austausch auch nach chemischen Vorgängen ausbleibt. Da fast alle Körper sehr schlechte Leiter waren, wurden Batterien von 20, 40 und 80 Bunsen'schen Elementen und zu einigen Versuchen Warren de la Rue's Chlorsilberkette von 8040 Elementen angewandt. Schon die fast nullgleiche Leitungsfähigkeit von reinem Wasser und Alkohol beweist, daß obige Vermuthung, die sich auf Hittorf's Resultate (2) stützte, nicht begründet ist, denn in Wasser kann der Wasserstoff direct durch Kalium oder Natrium vertreten werden. Die Wasserstoffsäuren von Cl, Br, J, S, As, Fl, CN sämmtlich durch Druck oder Kälte in den flüssigen Zustand versetzt bewiesen sich alle als sehr schlechte Leiter, bis auf die Cyanwasserstoffsäure, die schon durch drei bis fünf Bunsen'sche Elementeersetzt wird. Das Leitungsvermögen und das chemische Verhalten dieser Körper ist im reinen Zustand ein ganz anderes als im gelösten. Folgende Anhydride sind sehr schlechte Leiter:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Bo}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{OsO}_4$ . Die ein Metall enthaltenden  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  sind gute Leiter und wurden durch 16 Elemente elektrolytirt. Die Anhydride der organischen Säuren: Essigsäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Aepfelsäure, Buttersäure sind Leiter, ohne daß eine leichte chemische Zersetzbarkeit vorhanden wäre. Die Untersalpetersäure leitet den Strom von 80 Elementen nicht, trotzdem sie mit Wasser oder mit Kalihydrat eine Zersetzung durch Wahlverwandschaft eingeht. — Folgende Amine wurden

(1) Ann. Phys. [2] 2, 161; Phil. Mag. [5] 5, 375, 439; vgl. JB. f. 1875, 118. — (2) JB. f. 1859, 89.

untersucht: Ammoniak, Aethyl-, Diäthyl-, Triäthyl-, Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Amyl-, Propyl-, Allyl-, Phenyl-, Diphenylamin, Aethylanilin, Naphtylamin. Eine bestimmte Elektrolyse findet bei dem Ammoniak, dem Aethyl- und dem Methylamin statt. Bei Eintritt von mehr Alkoholradical wird das Leitungsvermögen verringert. Bei den sechs letztgenannten Körpern ist die Leitung so gut wie Null. Die Amide: Benzamid, Acetamid, Formamid und Butylamid sind ausgezeichnete Leiter und werden sehr merkbar zersetzt. Da diese Körper leicht Wasserstoff gegen Metalle austauschen, so würden sie der eingangs erwähnten Hypothese entsprechen, während die organischen Metallverbindungen dieser Hypothese geradezu entgegengesetzt sich verhalten, denn Zink- und Quecksilberäthyl, Zink-, Quecksilber- und Aluminiummethyl und Zinkamyl gehören zu den schlechtesten Leitern. Bei den sehr schlechten Leitern Chlorzinn ( $\text{SnCl}_4$ ), Antimonpentachlorid und Arsenchlorid stimmt das chemische Verhalten eher mit dem elektrischen. Die einfachen Kohlenstoffverbindungen Cyan, Schwefelkohlenstoff und die drei Chloride  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{CCl}_4$  sind sehr schlechte Leiter, nur die drei Chloride würden allenfalls mit der Hittorf'schen Hypothese übereinstimmen. Die Kohlenwasserstoffe Diäthyl, Dimethyl, Amylen, Benzol, Phenol, Toluol und Naphtalin sind äußerst schlechte Leiter. Die Haloïdverbindungen der Alkoholradicale zeigen für starke Ströme oft eine gewisse Leitungsfähigkeit, namentlich die Allylverbindungen. — Ueber die Versuche mit Warren de la Rue's großer Chlorsilberbatterie ist schon früher berichtet worden (1). — Als Schlussresultat ergibt sich, daß das elektrische Leitungsvermögen nicht als einfache Function der chemischen Zusammensetzung betrachtet werden kann, wenn schon es bemerkenswerth ist, daß keine Verbindung ohne Wasserstoff oder Metall leitend ist.

W. Hittorf (2) vertheidigt Seine Auffassung der *Elektrolyse als Sales*. Von allen Verbindungen, die die Chemie nicht

(1) JB. f. 1876, 118. — (2) Ann. Phys. [2] 4, 374.

als Salze auffaßt, die aber *Bleekrode* doch leitend gefunden hat, glaubt *Hittorf*, daß sie im absolut reinen Zustand sich als Nichtleiter herausstellen würden, wie Er selbst es bei der Chromsäure gefunden habe. Die schwachen Leitungsvermögen der Anhydride hält Er für sehr zweifelhaft, da der Beweis für ihre Reinheit fehle; für  $\text{NO}_4$  und  $\text{OsO}_4$  habe Er selbst es vorausgesagt, daß sie Isolatoren sein müßten. Von Ammoniak und einigen Aminen, die Leitung gezeigt haben, sei gleichfalls die Reinheit nicht erwiesen; ebenso von den wenigen Kohlenwasserstoffen, die zu leiten schienen. Als bemerkenswerth und unerwartet bezeichnet *Hittorf* nur die Nichtleitung der flüssig gemachten Verbindungen  $\text{ClH}$ ,  $\text{BrH}$ ,  $\text{JH}$ , ohne daß Er die Thatsache als Seinem Satze gefährlich erkennen kann; man habe eben diese Verbindungen nur anders chemisch aufzufassen, als bisher.

*M. Kirmis* (1) hat durch neue Versuche an schwefels. Kupfer bewiesen, daß die *Wanderung der Ionen* von der Concentration abhängt, wie auch schon *Hittorf* gefunden hat, und daß die Größe der Ueberführung des Kupfers mit abnehmender Concentration zunimmt. Die positive Elektrode war bei den Versuchen aus Kupfer, die negative aus Platin. Bestehen beide aus Platin, so wird die Erscheinung etwas complicirter und die Ueberführungswerthe kleiner als im ersten Fall.

*F. Exner* (2) hat gefunden, daß die *Elektrolyse des Wassers* durch jeden Strom bewirkt wird, dessen elektromotorische Kraft diejenige des Maximums der Polarisation in der Zersetzungs- zelle übertrifft (3). Da zwischen Platindrähten in schwach gesäuertem Wasser das Maximum der Polarisation etwas über 1,5 Daniell beträgt, so läßt sich solches Wasser zwar durch zwei Daniell'sche Elemente, nicht aber durch eines zersetzen. Bestehen die Elektroden des Voltameters aus einem oxydirbaren Metall, so geschieht die Wasserzersetzung leichter, weil sich die chemische Anziehung des Metalls zum Sauerstoff zu der

(1) Ann. Phys. [2] 4, 508. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 33, 655.  
— (3) Vgl. oben S. 140.

Kraft der Elektrolyse addirt. Zwischen Eisenelektroden findet deshalb die Elektrolyse leichter als zwischen Kupferelektroden, zwischen diesen wieder leichter als zwischen Quecksilberelektroden statt. Exner faßt den Vorgang bei der Wasserzersetzung zwischen Platinelektroden so auf, daß ein Theil der elektrolytisch ausgeschiedenen Gase sich wieder zu Wasser verbinden und daß die elektromotorische Kraft des Polarisationsstroms durch die Verbindungswärme dieser Ionen gegeben sei, daß also der Polarisationsstrom nur diesen chemischen Vereinigungen seine Entstehung verdanke, genau so wie im galvanischen Elemente der Verbrennung des Zinks oder einem analogen Proceß. Die Metalle der Elektroden spielen lediglich die Rolle von Leitern der Elektrizität, wofern sie nicht selbst chemisch wirksam sind. Der Verfasser verspricht für diese neue Auffassung, welche die Grotthufs'sche Theorie zu beseitigen bestimmt ist, Beweise.

F. Morges (1) hat Seine thermischen Bestimmungen (2) zu einer *elektrolytischen Untersuchung der Chromverbindungen* verworther. Er verglich ihre Zersetzungsweise mit den dabei auftretenden Wärmemengen. Bei der Elektrolyse des Kaliumchromats  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  entsteht am positiven Pol Dichromatlösung unter Sauerstoffentwicklung. Das Kalium geht als Hydrat zum negativen Pol. Zur Erklärung muß man entweder annehmen, daß die zwei Kaliumatome zum negativen Pol gehen und das Radical  $\text{CrO}_4$  zurücklassen, oder daß nur ein Kaliumatom sich trennt unter Zurücklassung von  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{OK}$ ,  $\text{O}$ . Im ersteren Falle würde das Radical  $\text{CrO}_4$  zuerst auf Wasser reagiren, um Chromsäure zu geben, welche dann Dichromat bildet; im letzteren Falle würden zwei Radicale  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{OK}$ ,  $\text{O}$  ein Atom Sauerstoff abgeben und sich durch das andere gegenseitig verbinden. Die thermischen Versuchsergebnisse zeigen eine sehr gute Uebereinstimmung mit den aus den Producten der Analyse und den be-

(1) Compt. rend. 87, 15; Chem. Centr. 1878, 602. — (2) Siehe oben unter Thermochemie S. 93.

kannten Verbindungswärmen berechneten. Bei der Elektrolyse des Dichromats  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$  entsteht am positiven Pol Chromsäure unter Sauerstoffentwicklung; am negativen Pol reducirt das freierwerdende Kalium das Dichromat wieder zu Chromat. Die im Voltameter erhaltene Wärmetönung war um nahezu ein Drittel kleiner als die aus den Verbindungswärmen u. s. w. berechnete. Chromsäure giebt bei der Elektrolyse verdünnter Lösungen am positiven Pol Sauerstoff, am negativen Wasserstoff und Chromchromat. Kaliumchlorochromat  $\text{CrO}_2\text{Cl, OK}$  wurde in  $\text{CrO}_2\text{ClO}$  und in K zersetzt; ersteres spaltete sich in  $\text{CrO}_2$ , welches sich mit Wasser verband, und in Chlor, welches sich in der Flüssigkeit der positiven Zelle löste; in der anderen Zelle reagirte das Kalium auf das Chromat und erzeugte Dichromat und Chlorkalium. — Es folgt aus diesen Versuchen, daß die elektrolytische Zersetzung der Chromate nicht mit der der alkalischen Sulfate zu vergleichen ist.

M. Coppola (1) hat *elektrolytische Untersuchungen über einige Glucoside* vorgenommen. Die Elektrolyse einer Lösung von Salicin in Wasser ergiebt am negativen Pol Wasserstoff, während das Salicin in Traubenzucker und Saligenin zerfällt. Dieses letztere wird durch den an der positiven Elektrode auftretenden Sauerstoff oxydirt und es entsteht daselbst salicylige Säure, Salicylsäure, etwas Kohlenoxyd, Kohlensäure und Ulminproducte. Ist die Lösung mit etwas Schwefelsäure angesäuert, so scheiden sich diese sowie der Traubenzucker am positiven Pol ab, die Derivate des Saligenins am negativen. Ist die Lösung alkalisch gemacht und werden Bleielektroden angewandt, so scheiden sich jene Derivate namentlich am negativen Pol ab. — Amygdalin in wässriger Lösung zerfällt, während Wasserstoff entweicht, in Traubenzucker, Bittermandelöl und Blausäure, welche theilweise oxydirt werden; auch Ammoniak tritt auf, wahrscheinlich durch Umsetzung der Blausäure entstanden.

(1) Gazz. chim. ital. 3, 60; Ann. Phys. Beibl. 3, 353.

E. Elsässer (1) hat die *Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen* weiter (2) verfolgt. Bei concentrirter schwefels. Kalilösung, sowie derselben durch ein gleiches Volum Wasser verdünnten und mehreren Zwischenstufen, sowie mit sehr verdünnter Schwefelsäure ergab sich stets das Verhältniß der an der Magnesiumanode zu der an der Platinkathode ausgeschiedenen Wasserstoffmengen wie 1 : 2. In concentrirten, bis zu aufs dreifache Volum verdünnten Lösungen von chlors. Kali war das Verhältniß 1 : 3,53 bis 1 : 3,73 (nahezu  $\frac{2}{1}$ ); bei saurer chroms. Kalilösung 1 : 6. Die Verhältnisse beim schwefels. und chlors. Kali blieben bei sehr verschiedenen Stromstärken dieselben.

J. H. Gladstone und A. Tribe (3) haben die *Wirkung ihres Kupfer-Zink-Elementes* (4) auf einige Salze der Alkalien untersucht. Noch ehe Thorpe (5) bemerkt hatte, daß das Element allen Stickstoff des Salpeters bei Gegenwart von Wasser in Ammoniak verwandelt, hatten Sie gefunden, daß zuerst salpetrigs. Salz entsteht. Diese Veränderung geht anfangs sehr energisch, dann langsamer, zuletzt wieder rascher vor sich. Gegenwart von Ammoniak oder Kali beschleunigt den Verlauf, wenn sie nicht zu concentrirt sind. Die Autoren erklären den Vorgang so, daß die beiden Metalle den Salpeter elektrolysiren unter Bildung von salpeters. Zink, während die Reduction am negativen Pol unter Vermittlung des Kalis stattfindet. Die Elektrolyse in einem V-förmigen Rohr ergab Zinknitrat im Zinkschenkel, Kalihydrat mit kleinen Mengen von salpetrigs. Kali und Ammoniak im Kupferschenkel. — Das Element verwandelt chlors. Kali rasch in Chlorkalium. Der Grund ist der, daß das fein vertheilte Kupfer des Elementes Wasserstoff occludirt, welcher dann das Salz reducirt. — Die Autoren ziehen den Schluss, daß die Wirkung ihres Elements auf diese Oxyalsalze

(1) Ber. 1878, 587; Ann. Phys. Beibl. 3, 352. — (2) JB. f. 1876, 128; vgl. JB. f. 1877, 165. — (3) Chem. Soc. J. 33, 189; Ber. 1878, 400, 717; im Ann. Chem. News 37, 68. — (4) JB. f. 1872, 111; f. 1875, 95; f. 1877, 153. — (5) JB. f. 1878, 918.



eine elektrolytische ist; daß das negative Radical sich mit dem Zink verbindet, während das positive oder sein Aequivalent an Wasserstoff aus der Zersetzung des Wassers sich an den Kupferkrystallen ausscheidet, in deren Nähe dann die Reduction oder Wasserstoffverbindung des Salzes stattfindet.

A. Bartoli (1) hat die *Zersetzung des Wassers* durch eine schwächere elektromotorische Kraft als die des Daniell'schen Elementes untersucht und auch hierbei die Gesetze von Ohm und Faraday gültig gefunden. Selbst bei der geringsten elektromotorischen Kraft war ein Galvanometerausschlag und Polarisation nachweisbar. Bei Anwendung eines Daniell'schen oder eines Zink-Cadmiumelementes liefs sich das Auftreten des Wasserstoffs deutlich nachweisen.

Derselbe (2) hat *beim Durchgang des galvanischen Stroms durch Wasser* die Erscheinung beobachtet, daß die Stromstärke beim Schluß eines starken durch ein Voltameter gehenden Stromes allmählich mehr wuchs, als wegen der Polarisation der Platten zu erwarten war, um dann allmählich wieder abzunehmen. Der Verfasser glaubt die Erscheinung durch eine Veränderung der Leitungsfähigkeit des Voltameters erklären zu sollen.

A. Bouvet (3) hat die *elektrochemischen Vorgänge unter hohem Druck* verfolgt und gefunden, daß die elektrische Wassersersetzung unabhängig vom Druck vor sich geht und daß die dazu nöthige Elektrizitätsmenge unter jedem Druck dieselbe ist.

R. Sabine (4) hat weitere Beobachtungen über die *Impulsionserscheinungen elektrolytischer Flüssigkeiten in Berührung mit Quecksilberoberflächen* (5) mitgetheilt. Er fand, daß auch auf der Oberfläche quecksilberreicher Amalgame von Blei, Zinn, Antimon, Zink und Kupfer Tropfen von concentrirter oder verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure und Essigsäure Impulsionen erfahren, daß aber die Amalgame der

(1) Ann. Phys. Beibl. 2, 266 aus Rivista scient. industr. Mai 1878. —

(2) Ann. Phys. Beibl. 2, 612 aus Nuovo Cimento [3] 4, 92; L'elettroscista 2, 456. — (3) Compt. rend. 87, 1068. — (4) Phil. Mag. [5] 4, 211; Ann. Phys.

Beibl. 2, 618. — (5) JB. f. 1876, 109.

gegen Quecksilber negativen Metalle Platin, Gold und Silber zu keinen Bewegungen Veranlassung geben. — In Sauerstoffatmosphäre wurden die Bewegungen von Salpetersäure auf Blei-  
amalgam lebhafter, in Wasserstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd hörten sie sofort auf. — Beobachtungen an einem sehr empfindlichen Galvanometer zeigten, daß die Amalgamoberfläche positiv gegen einen in den Säuretropfen getauchten Bleidraht war und daß bei jeder Ausbreitung des Tropfens die Stromstärke eine momentane Schwächung erlitt. — Die früher (1) gegebene Erklärung genügt auch für diese Erscheinungen. Die plötzlichen Farbenänderungen des Säuretropfens von dunkelgrau zu weiß und umgekehrt scheinen von abwechselnd vorwiegender Lösung des Bleis, bezw. des Quecksilbers herzuführen.

E. Mascart (2) hat gezeigt, daß durch Aufstellung eines elektrisirten Drahtnetzes über verdunstenden Flüssigkeitsoberflächen die *Dampfbildung* vermehrt wird. Es ist das gewissermaßen der umgekehrte Vorgang von der Elektricitätserzeugung durch Verdampfung.

F. Narr (3) hat das *Verhalten der Elektricität in verdünnten Gasen* untersucht, wobei Er sich an die Arbeit von Warburg (4) anlehnt. Nach Seinen Versuchen tritt der Elektricitätsverlust, den ein isolirter geladener Körper in verdünnten Gasen innerhalb einer mit der Erde verbundenen Hülle erfährt, in Folge zweier zeitlich getrennter und der Intensität nach durchaus verschiedener Prozesse ein, eines anfänglichen sehr rasch verlaufenden und sehr intensiven Ausströmungsprocesses und eines darauffolgenden stetigen und langsamen Zerstreuungsprocesses. Die Intensität des Ausströmungsprocesses wächst bei jedem Gase mit abnehmender Dichte und ist in Kohlensäure kleiner als in Luft, in Luft kleiner als in Wasserstoff. Die Differenzen zwischen diesen drei Gasen nehmen mit der Dichte ab. Narr schreibt dieses Verhalten der Bildung einer conden-

(1) JB. f. 1876, 109. — (2) Compt. rend. 88, 575. — (3) Ann. Phys.

[2] 5, 145. — (4) JB. f. 1872, 106.

sirten Gasschicht auf dem Leiter zu, die wie alle Isolatoren eine gewisse von Natur und Beschaffenheit abhängige Elektrizitätsmenge zu isoliren vermag, bei übermäßiger Zufuhr aber einen starken Abfluß der Elektrizität gestattet.

Warren de la Rue und H. W. Müller (1) veröffentlichten Ihre Beobachtungen über die *Entladungen in verdünnten Gasen*, ausgeführt mit Ihrer großen Chlorsilberbatterie (2).

Siemens (3) hat sich in Seiner Präsidialadresse an die Society of Telegraph Engineers über die *praktische Anwendung der Elektrizität* ausgesprochen.

#### Magnetisch-chemische Untersuchungen.

H. Herwig (4) hat bewiesen, daß bei der Magnetisirung von Eisen eine *Wärmeentwicklung in Folge der Drehung der Molekularmagnete* (oder Molekularströme) stattfindet, welche verschieden ist von der durch die inducirten Ströme erzeugten.

W. Thomson (5) zieht folgende Schlüsse über *Thermomagnetismus*. Aus dem Verschwinden des Magnetismus aus dem Eisen bei heller Rothgluth folgt wegen der Verwandelbarkeit von Wärme in Arbeit, daß ein Stück weiches Eisen, das bei mäßiger oder schwacher Rothglühhitze von einem Magnet entfernt wird, sich abkühlen, wenn es ihm genähert wird, sich höher erhitzen muß. Dasselbe gilt von Nickel und Kobalt, nur daß dieser letztere Körper über die höher als 150° liegende Temperatur des Maximums seiner magnetischen Inductionsfähigkeit erwärmt sein muß, denn zwischen 0 und 150° nimmt diese mit der Temperatur zu, weshalb in diesem Intervall sein Verhalten das entgegengesetzte von Eisen und Nickel ist. — Ein Krystall

(1) Phil. Transactions **1880**, 155; Ann. chim. phys. [5] **18**, 438; **19**, 289; Lond. R. Soc. Proc. **27**, 374; Compt. rend. **93**, 1072. — (2) JB. f. 1868, 96; f. 1875, 95. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **8**, 812. — (4) Ann. Phys. [2] **4**, 178. — (5) Phil. Mag. [5] **5**, 24; Ann. Phys. Beibl. **3**, 76.

muß sich abkühlen, wenn er mit seiner Axe des größten Magnetismus oder des kleinsten Diamagnetismus zwischen den Magnetpolen aus der axialen in die äquatoriale Lage gebracht wird; bei der umgekehrten Bewegung muß er sich erwärmen.

Gauguin (1) hat Seine (2) *magnetischen Untersuchungen* auf Stahlröhren mit Kernen ausgedehnt. Er hat ferner gezeigt (3), daß es für jeden Stahlstab eine mittlere Grenztemperatur giebt, bei welcher magnetisirt derselbe durch Temperaturänderungen keine vorübergehende Aenderung der Magnetisirung mehr erleidet.

G. Poloni (4) hat den *permanenten Magnetismus des Stahls bei verschiedenen Temperaturen* bestimmt und Interpolationsformeln für die Aenderungen des Magnetismus mit der Temperatur aufgestellt.

W. Thomson (5) hat den *Einfluß der Dehnung auf die Magnetisirung* von Eisen, Nickel und Kobalt (6) bestimmt und gleich Villari (7) gefunden, daß es für Eisen bei jeder Belastung für die magnetisirende Kraft einen kritischen Punkt giebt, bei dem die Dehnung keine Wirkung mehr auf die Magnetisirung hat. Ein eiserner Flintenlauf, der durch eingepreßtes Wasser einem transversalen Druck ausgesetzt wurde, zeigte entgegengesetzte Wirkungen wie bei der Dehnung. Nickel- und Kobaltstäbe verhalten sich bei longitudinalem Zug insofern entgegengesetzt wie Eisen, als unterhalb der hier sehr bedeutenden kritischen magnetisirenden Kraft die Magnetisirung bei der Dehnung abnimmt.

A. L. Holz (8) hat die *Coërcitivkraft des Magneteisensteins* untersucht. Folgendes sind die Resultate. Das Maximum des permanenten Magnetismus des Magneteisensteins ist für gleich große Volumina nahezu so groß und theilweise größer, als

(1) Compt. rend. 35, 1014; Ann. Phys. Beibl. 3, 53. — (2) JB. f. 1877, 173. — (3) Compt. rend. 36, 536; Ann. Phys. Beibl. 3, 283. — (4) Ann. Phys. Beibl. 3, 523 aus L'electricista 3, 139. — (5) Lond. R. Soc. Proc. 27, 439; Ann. Phys. Beibl. 3, 607. — (6) Vgl. JB. f. 1875, 115; diese Abhandlung ist jetzt ausführlich erschienen Phil. Transactions 1883, 693. — (7) Pogg. Ann. 133, 323. — (8) Ann. Phys. (3) 5, 169.

des des gehärteten Stahls. Der spezifische Magnetismus desselben ist der größte aller bisher untersuchten magnetischen Körper. Bei den untersuchten kürzeren Stäben ist der remanente Magnetismus überwiegend; dasselbe gilt auch von dem spezifischen Magnetismus des Magneteisensteins dem Stahl gegenüber. Der permanente Magnetismus wird im Magneteisenstein bei der Entmagnetisirung unter Einwirkung gleich großer äußerer Kräfte früher aufgehoben als im Stahl. Der nach Entfernung der äußeren Magnetisirungskraft verschwindende Magnetismus ist im untersuchten Magneteisen geringer als im Stahl. — Die Hypothese, daß die Größe der Coërcitivkraft der Größe der remanenten Drehung der Molekularmagnete (also auch des temporären Magnetismus) proportional sei, befindet sich demnach im Widerspruch mit der Erfahrung.

A. Righi (1) hat die von Jamin früher behauptete (2) *Concentration einer Eisensalzlösung am Pol eines Magnets* nicht wahrnehmen können.

#### Optisch-chemische Untersuchungen.

A. Crova (3) hat eine *spectrometrische Untersuchung verschiedener Lichtquellen* vorgenommen. Indem Er mittelst einer Thermosäule die Wärmeintensität von 6 verschiedenen Strahlengruppen des Sonnenspectrums und dann das Verhältniß der Lichtintensitäten jeder dieser Strahlengruppen in 3 anderen Lichtquellen zur Intensität der entsprechenden im Sonnenspectrum mittelst des Glan'schen Photometers (4) bestimmte, erhielt Er, wenn jedesmal die Intensität der rothen Strahlen von der Wellenlänge 0,000 676 mm gleich 1000 gesetzt wurde, folgende Tabelle für die relativen Wärmeintensitäten der verschiedenfarbigen Bestandtheile in verschiedenen Lichtquellen.

(1) Ann. Phys. Beil., 2, 719 und Nuovo Cimento [3] 2, 235. — (2) Compt. rend. 42, 485. — (3) Compt. rend. 27, 322. — (4) JB. f. 1877, 176.

|                          |           |     |     |     |     |     |
|--------------------------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Wellenlängen . . . .     | 0,000 676 | 605 | 560 | 523 | 486 | 459 |
| Sonnenlicht . . . . .    | 1000      | 820 | 760 | 670 | 540 | 460 |
| Elektrisches Licht . . . | 1000      | 707 | 597 | 506 | 307 | 228 |
| Drummond'sches Licht     | 1000      | 573 | 490 | 299 | 168 | 73  |
| Moderatorlampe . . .     | 1000      | 442 | 296 | 166 | 80  | 27. |

Man sieht, daß die Schwächung der Strahlen nach dem violetten Ende hin für jede Lichtquelle eine andere ist und bei abnehmender Temperatur steigt.

O. N. Rood (1) lehrt ein Verfahren zur vergleichenden Bestimmung der Lichtintensität verschiedenfarbiger Flächen.

R. Günsberg (2) beschreibt ein *Colorimeter* zur Vergleichung der Farbenintensität von Flüssigkeiten mit einer Normflüssigkeit.

J. Bottomley (3) theilt *colorimetrische Versuche* mit, bei denen aus der verschiedenen Tiefe des Eintauchens einer weißen Scheibe in eine farbige Lösung bis zur Gleichheit der Farbenintensität mit einer in einer Normlösung desselben Stoffs eingetauchten gleichen Scheibe der Gehalt der ersteren an Farbstoff abgeleitet werden sollte. Die Resultate bei der freilich ziemlich unvollkommenen Versuchseinrichtung sind nicht sehr ermutigend.

Th. Bayley (4) hat die *Beziehung zwischen der Farbe des Kupfers und seiner Salze*, namentlich der Kupfervitriollösung, untersucht. Er fand, daß das von einer polirten Kupferplatte reflectirte Licht nach dem Durchgang durch sehr verdünnte Vitriollösung weiß erscheint, sodaß das durch Lösung durchgegangene Licht complementär zu dem von Kupfer reflectirten ist. Starke Kupfervitriollösung absorbiert das rothe Spectralende fast genau bis zur *D*-Linie. Das von der Kupferplatte reflectirte Licht hat, verglichen mit dem von weißem Papier reflectirten, ein längeres und von *D* an glänzenderes Roth.

(1) *Sci. Am. J.* [8] 25, 81; *Phil. Mag.* [5] 5, 799. — (2) *Dingl. pol. J.* 229, 457. — (3) *Chem. News* 29, 191. — (4) *Phil. Mag.* [5] 5, 222.

Gouy (1) hat die *Durchsichtigkeit farbiger Flammen* untersucht. Er fand, daß die Flammen für solche Strahlen, die sie nicht ausgeben, vollkommen durchsichtig sind; die Absorption ist sicher unter 2 Proc. Stellt man zwei gleiche Flammen hintereinander und analysirt das von ihnen ausgehende Licht, so ist der Glanz der continuirlichen Spectraltheile der doppelte wie vorher (2); also ist die erste Flamme völlig durchsichtig für die das continuirliche Spectrum bildenden Strahlen der zweiten. Diefes gilt für sehr glänzende Natrium- und Kaliumflammen, sowie für die Salze des Aluminiums und Magnesiums. Für die hauptsächlichsten Bänder des Strontiums, Calciums und Baryums ist die Intensität nur 1,94 bis zweimal so stark, wie bei der einfachen Flamme, also eine schwache Absorption vorhanden. — Anders verhält es sich mit dem Licht der hellen Spectrallinien. Die Natriumlinie verdoppelt ihre Intensität bei geringem Glanz der erzeugenden Flamme. Wächst dieser, so wächst der Unterschied der Intensität gegen 2 erst proportional dem Glanz, dann langsamer, erreicht mit 1,38 ein Minimum, wächst wieder langsam zu einem Maximum 1,45 bei einem 2 bis 3 mal so großen Glanz als dem Minimum entspricht und nimmt dann sehr langsam ab, bis bei etwa dem 10 fachen Glanz als der ist, wobei das Minimum stattfindet, die Intensität = 1,35 von der der einfachen Flamme ist. Bei der rothen Doppellinie des Kaliums nähert sich die Intensität, bei Verstärkung der Lichtintensität auf das Siebenfache, dem Werthe 1,46. Bei der rothen Lithiumlinie ist das Minimum 1,32, das Maximum 1,39. Die blaue Strontiumlinie gab das Minimum 1,33, die violette Rubidiumlinie ( $\lambda = 4202$ ) gab 1,42 und die violette Calciumlinie 1,25. — Es gilt dies für Flammen von verschiedener Dicke. Sehr dicke Flammen geben aber die Spectrallinien in der Form von breiten Bändern.

(1) Compt. rend. 88, 878, 1078. — (2) Betrefflich der Intensitätsbestimmung vgl. JB. f. 1877, 175.

Favé (1) hat eine *Erklärung von Farbe, Absorption, Phosphorescenz und Fluorescenz* auf Grund der Annahme gegeben, daß die kleinsten Theilchen der Materie „constitutive“ Schwingungen von der Geschwindigkeit der Aetherschwingungen des Lichtes ausführen. Durch auffallende synchrone oder in einfachen Schwingungsverhältnissen stehende Lichtwellen werden die constitutiven Schwingungen verstärkt und zu selbständiger Erregung von Lichtwellen im umgebenden Aether befähigt (Fluorescenz). Nach Unterbrechung des auffallenden Lichtes können die Körpertheilchen, die im Allgemeinen eine viel größere lebendige Kraft besitzen als die Aethertheilchen, noch einige Zeit eine Bewegung der letzteren unterhalten, bis ihr Vorrath an Energie erschöpft ist (Phosphorescenz). Beim Durchgang von Aetherschwingungen durch ein glühendes Gas werden die synchronen Schwingungen der materiellen Gastheilchen unerheblich verstärkt, während die übrigen Schwingungen ungeschwächt durch den äthererfüllten Zwischenraum durchgehen. Erstere Schwingungen erscheinen deshalb aus dem durchgegangenen Licht fortgenommen, d. h. absorbirt. Wärme- und Lichtschwingungen sind qualitativ nicht von einander verschieden.

E. Lommel (2) hat die *Fluorescenz* vieler Stoffe in Bezug auf Seine früher schon gemachte Eintheilung (3) in drei Klassen untersucht. Die I. Klasse bilden Körper, bei welchen jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl das ganze Fluorescenzspectrum hervorruft. In den folgenden Tabellen bezeichnen in Theilen der Bunsen'schen Spectralskala die Zahlen der zweiten Columnne den Theilstrich, bei dem die Fluorescenz im Spectrum beginnt, die dritte Columnne die Ausdehnung des Fluorescenzspectrum.

## Fluorescenz erster Art :

|                    |    |           |
|--------------------|----|-----------|
| Chlorophyll        | 28 | 26 bis 40 |
| Naphtalinroth      | 41 | 27 „ 60   |
| Brasilein mit Soda | 47 | 29 „ 65   |

(1) Compt. rend. 88, 92, 289. — (2) Ann. Phys. [2] 3, 118. — (3) JB. f. 1876, 140; f. 1877, 177.



## Fluorescenz erster Art :

|                         |    |           |
|-------------------------|----|-----------|
| Purpurin mit Alaun      | 47 | 26 bis 68 |
| Safflorcarmin           | 48 | 32 „ 69   |
| Eosin                   | 50 | 28 „ 77   |
| Purpurin, äther. Lösung | 55 | 30 „ 75   |
| Fluoresceïn             | 59 | 30 „ 88   |
| Uranglas                | 75 | 35 „ 86.  |

Alle diese Körper zeigen starke Absorptionsstreifen, lebhafte Farben, im festen Zustand Oberflächenfarben und anomale Dispersion; ihr fluorescirendes Spectrum ist überall gleichfarbig. — II. Klasse : Körper, bei welchen jeder erregungsfähige Lichtstrahl nur diejenigen Strahlen des Fluorescenzspectrums hervorruft, welche eine geringere oder höchstens gleich große Brechbarkeit besitzen, als er selbst.

## Fluorescenz zweiter Art :

|                                          |     |            |
|------------------------------------------|-----|------------|
| Thiomelansäure . . . . .                 | 81  | 80 bis 117 |
| Sendarak . . . . .                       | 84  | 25 „ 132   |
| Kienruchauszug mit Schwefelkohlenstoff   | 87  | 83 „ 112   |
| „ „ Terpentintöl . . . . .               | 49  | 34 „ 120   |
| „ „ Aether . . . . .                     | 52  | 35 „ 123   |
| Phosphorsäureäther des Thymols . . . . . | 53  | 25 „ 155   |
| Sulfoanthracensäure . . . . .            | 63  | 30 „ 140   |
| Diphenylamin . . . . .                   | 65  | 36 „ 113   |
| Malsucker . . . . .                      | 68  | 29 „ 120   |
| Curcumatinctur . . . . .                 | 69  | 32 „ 93    |
| Quassiatinctur . . . . .                 | 71  | 34 „ 135   |
| Stechpfeilsamenauszug . . . . .          | 79  | 34 „ 121   |
| Morin-Thonerdelösung . . . . .           | 85  | 37 „ 106   |
| Sandelholzauszug mit Soda . . . . .      | 85  | 29 „ 120   |
| Gnajak . . . . .                         | 86  | 33 „ 150   |
| Salpeters. Uran . . . . .                | 87  | 31 „ 97    |
| Farbloses Glas . . . . .                 | 89  | 30 „ 130   |
| Anthracen, alkohol. Lösung . . . . .     | 90  | 31 „ 160   |
| Schwefels. Chinin . . . . .              | 109 | 32 „ 140   |
| Petroleum . . . . .                      | 110 | 33 „ 149   |
| Fraxin . . . . .                         | 115 | 32 „ 128   |
| Aesculin . . . . .                       | 116 | 35 „ 135   |
| Sulfochloranthracensäure . . . . .       | 126 | 32 „ 150   |
| Dichloranthracen . . . . .               | 141 | 35 „ 158   |
| Fluiespath . . . . .                     | 142 | 32 „ 148.  |

Alle diese Körper zeigen nur eine einseitige Absorption des brechbareren Spectralendes; ihr fluorescirendes Spectrum ist ungleichfarbig mit allmählicher Aenderung des Farbentons und wird erst gleichfarbig von jener Stelle an, wo das Spectrum des Fluorescenzlichtes endigt. — III. Klasse: Körper, deren Fluorescenzspectrum aus zwei Theilen besteht, deren einem die Fluorescenz erster Art, dem anderen die Fluorescenz zweiter Art eigen ist.

Zusammengesetzte Fluorescenz:

|               |    |                                |
|---------------|----|--------------------------------|
| Chamäleongrün | 38 | 38 bis 42; 49 bis 165          |
| Chamäleonblau | 35 | 38 „ 45; 45 bis 60; 60 bis 150 |
| Orcelle       | 38 | 80 „ 54; 54 „ 88               |
| Chamäleonroth | 40 | 80 „ 58; 68 „ 120              |
| Laekmus       | 44 | 82 „ 55; 55 „ 79               |
| Fluoraminin   | 46 | 80 „ 64; 64 „ 110              |
| Brasilstein   | 47 | 29 „ 65; 65 „ 80.              |

Der erste, weniger brechbare Theil des fluorescirenden Spectrums ist in seiner ganzen Ausdehnung gleichfarbig, der brechbarere ist anders gefärbt und zeigt eine allmähliche Aenderung des Farbentons, welcher erst gleichfarbig wird von der Stelle an, wo das Gesamtspectrum des Fluorescenzlichtes aufhört. Diese Körper verhalten sich wie Mischungen aus einer Substanz der ersten mit einer solchen der zweiten Klasse.

Lommel (1) giebt auch eine mathematisch-physikalische *Theorie der Fluorescenz*, welche sowohl die Emissions- und Absorptionserscheinungen, als auch die sämmtlichen von ihm beobachteten Fluorescenzerscheinungen sehr vollständig erklärt und der sich eine *Theorie der normalen und anomalen Dispersion* (2) und eine solche der Doppelbrechung (3) desselben Verfassers anschließen.

H. Dufet (4) hat die *Veränderung des Brechungsindex in isomorphen Salgemischen* untersucht. Er ließ die isomorphen

(1) Ann. Phys. [2] 3, 251. — (2) Ann. Phys. [2] 3, 389; vgl. JB. f. 1873, 134. — (3) Ann. Phys. [2] 4, 55. — (4) Compt. rend. 36, 881.

Salze schwefels. Magnesia mit 7 Aeq. Wasser und schwefels. Nickel mit 7 Aeq. Wasser, deren Grundgestalt eine gerade rhombische Säule von  $91^{\circ}10'$  Säulenwinkel für Nickel und  $90^{\circ}38'$  für Magnesia ist, in verschiedenen Proportionen zusammenkrystallisiren und bestimmte jedesmal den mittleren der drei Hauptbrechungsindices. Aus den beiden entsprechenden Indices  $n = 1,4554$  des reinen  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  und  $n' = 1,4893$  des reinen  $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  berechnet sich der Index einer Mischung, die  $p$  Aequivalente des ersten auf  $p'$  des zweiten enthält, sehr genau nach der Formel :

$$N = \frac{pn + p'n'}{p + p'}.$$

Sie verhalten sich also wie Mischungen indifferenter Flüssigkeiten.

C. S. Hastings (1) hat die *Veränderung der optischen Constanten durch die Temperatur* an Kronglas- und Flintglasprismen bestimmt. Er fand, daß die Veränderung eines Brechungsindex durch die Formel :

$$k = \alpha + \frac{\beta}{\lambda^2}$$

dargestellt werden kann, wenn  $\lambda$  die Wellenlänge bedeutet. Es zeigte sich, daß die Veränderung der Dispersion, welche durch das zweite Glied dargestellt wird, ungemein viel größer ist, als die durch das erste Glied dargestellte eigentliche Refraction. Die Größe von  $k$  zeigt, daß man bei Bestimmungen des Brechungsindex die Temperatur berücksichtigen muß, wenn man Fehler in der fünften Decimalstelle vermeiden will. — Bei drei Glassorten, wie sie zu Fernrohrobjectiven verwandt werden, fand sich die Temperaturveränderung des Dispersionsvermögens diesem nahezu proportional, so daß eine Combination solcher Gläser, die bei einer Temperatur achromatisch ist, diese Eigenschaft innerhalb eines mäßigen Temperaturintervalls behält.

H. C. Sorby (2) lehrt den *Brechungsindex dünner Flüssigkeitsschichten* unter dem Mikroskop bestimmen durch Messung

(1) Sill. Am. J. [3] 115, 269. — (2) Chem. Soc. J. 22, 487.

der Veränderung der Bildweite eines durch die Schicht betrachteten Punktes.

Mascart (1) hat die *Brechungsindices einiger Gase und Dämpfe* gegen Luft bestimmt. Um den Einfluss des Druckes zu beseitigen, der bei den neuuntersuchten Körpern viel bedeutender als bei den früher (2) behandelten ist, wurden die Beobachtungen bei möglichst geringen Drucken und bei der Temperatur von 12° angestellt. Die Refraction, d. h. der 1000 fache Ueberschuss des Brechungscoefficienten über Eins ergab sich für Chlor = 2,63, Brom = 3,85, Salzsäure = 1,52, Bromwasserstoffsäure = 1,95, Jodwasserstoffsäure = 3,10, Blausäure = 1,49, Schwefelwasserstoff = 2,12, Ammoniak = 1,29, Wasserdampf = 0,88, Einfach-Chlorphosphor = 5,92, Schwefelkohlenstoff = 5,05. Wegen des Druckeinflusses sind die älteren Resultate Dulong's im Allgemeinen etwas größer als diese. In einer anschließenden Abhandlung giebt Derselbe (3) die analogen Zahlen für eine Reihe organischer Verbindungen.

| Gas                   | Formel                                             | Refraction | Siedepunkt |
|-----------------------|----------------------------------------------------|------------|------------|
| Sumpfgas . . . .      | CH <sub>4</sub>                                    | 1,51       | —          |
| Chlormethyl . . .     | CH <sub>3</sub> Cl                                 | 2,96       | —          |
| Brommethyl . . .      | CH <sub>3</sub> Br                                 | 3,28       | 8°         |
| Jodmethyl . . .       | CH <sub>3</sub> J                                  | 4,88       | 43,5       |
| Cyanmethyl . . .      | CH <sub>3</sub> Cy                                 | 2,64       | 82         |
| Chloroform . . .      | CHCl <sub>3</sub>                                  | 4,98       | 61         |
| Vierf.-Chlorkohlenst. | CCl <sub>4</sub>                                   | 6,05       | 77         |
| Methyleessigäther     | CH <sub>3</sub> O, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O | 3,87       | 57         |
| Methylalkohol . .     | CH <sub>3</sub> O                                  | 2,12       | 69         |
| Methyläther . . .     | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O                    | 3,03       | —          |
| Oelbildendes Gas .    | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                      | 2,46       | —          |
| Chloräthyl . . .      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl                   | 4,01       | 15,5       |
| Bromäthyl . . .       | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br                   | 4,16       | 18         |
| Jodäthyl . . .        | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J                    | 5,47       | 72         |
| Dichloräthylen . .    | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>      | 4,82       | 85         |

(1) Compt. rend. 33, 321. — (2) JB. f. 1874, 148. — (3) Compt. rend. 33, 1182.

| Gas                         | Formel              | Refraction | Siedepunkt |
|-----------------------------|---------------------|------------|------------|
| Ameisensäureäther . . . . . | $C_6H_5CO_2H$       | 4,05       | 54         |
| Essigäther . . . . .        | $C_2H_5, C_2H_5O_2$ | 4,79       | 74         |
| Alkohol . . . . .           | $C_2H_5O$           | 3,01       | —          |
| Aether . . . . .            | $C_4H_{10}O$        | 5,25       | —          |
| Aldehyd . . . . .           | $C_2H_4O$           | 2,76       | —          |
| Aceton . . . . .            | $C_3H_6O$           | 3,74       | 57         |
| Acetylen . . . . .          | $C_2H_2$            | 2,075      | —          |
| Allylen . . . . .           | $C_3H_4$            | 4,04       | —          |
| Chlorallyl . . . . .        | $C_2H_5Cl$          | 4,91       | 45         |
| Propylen . . . . .          | $C_3H_6$            | 3,81       | —          |
| Amylen . . . . .            | $C_5H_{10}$         | 5,76       | 40         |
| Amylenwasserstoff . . . . . | $C_5H_{12}$         | 5,82       | 30         |
| Benzol . . . . .            | $C_6H_6$            | 6,20       | 79,5.      |

Die Refraction von zusammengesetzten Gasen ist in der Regel geringer, als die Summe derjenigen der auf gleiches Volumen bezogenen Bestandtheile. Körper von gleicher Elementarzusammensetzung und gleichem Volumen haben oft, aber nicht immer gleiche Refraction, wie z. B. Methyläther und Aethylalkohol.

W. G. Adams (1) hat der Physical Society in London ein *neues Polariskop* für Beobachtung der Krystallfarben und Bestimmung der Achsenwinkel vorgelegt.

V. v. Lang (2) beschreibt eine für krystalloptische Arbeiten zweckmäßige *Verbindung des Spectralapparats mit dem Achsenwinkelapparat*.

Derselbe (3) hat die *optischen Constanten des Gypses* bestimmt und für die Fraunhofer'schen Linien *B* bis *G* folgende Hauptbrechungsindices, Winkel  $\alpha$  der optischen Achsen und Dispersion  $\vartheta$  der Mittellinie in der Symmetrieebene gefunden :

| Linie    | $\alpha$  | $\beta$   | $\gamma$  | $\alpha$ | $\vartheta$ |
|----------|-----------|-----------|-----------|----------|-------------|
| <i>B</i> | 1,517 427 | 1,526 293 | 1,527 251 | 57° 18'  | 0° 18',8    |
| <i>C</i> | 518 825   | 527 217   | 528 142   | 57° 42'  | 4,9         |
| <i>D</i> | 530 818   | 539 574   | 530 483   | 58° 8'   | 0,0         |
| <i>E</i> | 523 695   | 532 568   | 533 552   | 58° 6'   | 7,4         |
| <i>F</i> | 526 269   | 535 010   | 535 994   | 57° 28'  | 17,9        |
| <i>G</i> | 530 875   | 539 751   | 540 736   | 56° 13'  | 46,0.       |

(1) Chem. News 33, 371. — (2) Zeitschr. Kryst. 2, 492. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 70, 793.

Der Winkel der optischen Achsen hat also für die Linie *D* ein Maximum und die Dispersion der Elasticitätsachsen in der Symmetrieebene ist anomal. Der Winkel  $\phi$  hat für die Linie *D* ein Minimum, das in der letzten Columnne = 0 gesetzt ist, so daß derselbe Winkel für alle anderen Strahlen positiv ist. Die Temperatur variirte bei den verschiedenen Messungen zwischen 16 und 18°.

Matthiessen (1) hat mittelst des Abbe'schen Refractometers dieselben Constanten für die Natriumlinie am Gyps und am Glimmer bestimmt und gefunden :

|         |                   |                  |                   |                              |
|---------|-------------------|------------------|-------------------|------------------------------|
| Gyps    | $\alpha = 1,5195$ | $\beta = 1,5218$ | $\gamma = 1,5288$ |                              |
| Glimmer | 1,5692            | 1,6049           | 1,6117            | $\phi = 17^{\circ}47'40''$ . |

R. T. Glazebrook (2) hat die *optischen Constanten des Aragonits* bestimmt. Die drei Hauptbrechungsindices sind 1,68560; 1,68115 und 1,53013. Der Winkel der optischen Achsen =  $31^{\circ}0'0''$ . Die Fortpflanzung ebener Wellen entsprach mit großer Genauigkeit der Gleichung der Fresnel'schen Wellenoberfläche.

A. Sadebeck (3) hat die *optischen Constanten des Methenylorthophenylendiamins* bestimmt. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an und die Ebene der optischen Achsen liegt in der Ebene der Nebenachsen, die erste Mittellinie ist die *b*-Achse; der Achsenwinkel =  $86^{\circ}45'10''$ . Die Dispersion ist so, daß der Winkel der optischen Achsen für rothes Licht kleiner als für violettes ist. Der optische Charakter ist positiv; die Hauptbrechungsverhältnisse für Natriumlicht  $\alpha = 1,6088$ ,  $\beta = 1,6122$ ,  $\gamma = 1,6161$ .

Bertin (4) ruft Seine älteren Beobachtungen (5) über die *optische Structur des Eises* ins Gedächtniß zurück und bemerkt, daß das *künstliche* Eis aus einem Aggregat verschieden orientirter Krystalle bestehe und deshalb in Stücken nicht die Farbenringe einachsiger Krystalle im polarisirten Licht zeige. Dasselbe

(1) Ann. Phys. Beibl. 2, 405 aus Schlömilch, Zeitschr. f. Mathematik u. Physik 22, 187. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 27, 496. — (3) Ann. Phys. [2] 5, 572. — (4) Ann. chim. phys. [5] 12, 283. — (5) JB. f. 1863, 143; f. 1864, 125.

zeigt auch nicht die sechseitigen Sterne, die man beim Durchleiten eines intensiven Lichtbündels durch eine natürliche Eischolle auf einem Schirme bemerkt.

A. Bertin (1) macht Mittheilung über die *optischen Eigenschaften von Gelatinblättchen*. Er goß concentrirte warme Gelatinlösung auf eine vorher mit Ochsen-galle abgespülte Glasplatte und erhielt Gelatinblättchen von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{4}$  mm Dicke. Diese zeigten starke Drehung der Polarisations-ebene ( $4^\circ$  bei 1 mm Dicke) und ziemlich bedeutende negative Doppelbrechung. Gummi und Dextrin zeigen positive Doppelbrechung. Die Erscheinungen rühren bei der Gelatine von Zusammenziehung, beim Gummi vom Aufblähen beim Erkalten her.

A. Hurion (2) veröffentlicht Untersuchungen über die *anomale Dispersion*. Zuerst bestimmte Er die Dispersion des Joddampfes für die rothen und für die violetten Linien des zwischen Cadmiumelektroden überspringenden Inductionsfunken und fand bei der Dampftemperatur  $100^\circ$  und der äußeren Temperatur  $10^\circ$  den Brechungsindex für Roth  $n = 1,00205$ , für Violett  $n = 1,00192$ ; das negative Dispersionsvermögen ist also :

$$\frac{n'-1}{n-1} = 0,06,$$

also ungefähr so groß wie das positive des Glases. Für Jodlösung (0,2 Proc. Jod in Schwefelkohlenstoff) ergab sich der für das feste Jod berechnete Brechungsindex für die Linie  $C = 2,074$ , für  $G = 1,982$ , das Dispersionsvermögen  $= 0,08$ . Ferner wurden untersucht : eine alkoholische Anilinblaulösung, eine concentrirte und eine aus dieser durch Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol verdünnte alkoholische Fuchsinlösung und eine wässrige Lösung von übermangans. Kali. Die Resultate sind folgende :

(1) Ann. chim. phys. [5] 18, 129. — (2) Ann. Phys. Beibl. 2, 79 aus Ann. de l'école norm. [2] 6, 367.

|                     | $\lambda$ | Anilin-<br>blau | Fuchsin<br>conc. | verdünnt | Alkohol | Ueberman-<br>gans. Kali |
|---------------------|-----------|-----------------|------------------|----------|---------|-------------------------|
| Rothe Cadmiumlinie  | 0,644     | 1,878           | 1,877            | 1,872    | 1,864   | 1,840                   |
| Grüne Thalliumlinie | 0,584     | —               | 1,882            | 1,876    | 1,865   | 1,845                   |
| Grüne Cadmiumlinie  | 0,515     | —               | —                | —        | —       | 1,842                   |
| Blaue „             | 0,468     | 1,869           | —                | —        | —       | —                       |
| Violette „          | 0,441     | 1,874           | 1,866            | 1,870    | 1,871   | 1,846.                  |

Die Zahlen beim übermangans. Kali stimmen mit denen von Kundt (1) gut überein.

Thollon (2) giebt Beschreibung und Theorie eines neuen *gradsichtigen Spectroskops* von bedeutender Leistungsfähigkeit.

A. S. Herschel (3) empfiehlt eine bequeme *Skala für Taschenspectroskope*.

B. Hasselberg (4) hat eine *Umrechnung der Kirchhoff'schen Spectralskala auf Wellenlängen* vorgenommen und eine Redactionstafel beigelegt, welche praktisch sehr brauchbar ist und Resultate liefert, die sich den Ångström'schen Bestimmungen sehr genau anschließen.

L. Pfaundler (5) hat mit Anwendung des Doppler'schen Principis auf die fortschreitende Bewegung der Gasmoleküle die *Verbreiterung der Spectrallinien* berechnet. Bei der Annahme, daß alle Moleküle gleiche Geschwindigkeit besitzen, berechnet Er für die Linie *F* bei der Funkentemperatur = 5000° eine Verbreiterung von  $\frac{1}{24}$  des Abstandes der beiden *D*-Linien, die mittelst des Reversionspectroskops meßbar wäre.

J. Rand Capron (6) hat ein Buch mit 136 autotypirten *Spectralbildern* veröffentlicht, wovon 50 verschiedenen Gasen, die übrigen wesentlich Metallen angehören. Die Dimensionen der Bilder sind möglichst denen im Werk von Lecoq de Boisbaudran (7) angepaßt und für den praktischen Spectralanalytiker sehr brauchbar.

(1) JB. f. 1872, 185. — (2) Compt. rend. 88, 829, 595. — (3) Ann. Phys. Beibl. 2, 560 aus Nature 18, 800. — (4) N. Petersb. Acad. Bull. 25, 181. — (5) Wien. Acad. Ber. (3. Abth.) 78, 852. — (6) Photographed Spectra. London, Spon 1877; angezeigt Ann. Phys. Beibl. 2, 414. — (7) JB. f. 1874, 152.



H. W. Vogel (1) hat im *Spectrum der Schießbaumwolle*, das schon Lohse (2) beschrieben hat, vorzugsweise die Linien des Chlorcalciumspectrums erkannt, welche daher rühren, daß man zum Auswaschen der Pyroxyline gern kalkhaltige Wasser anwendet.

A. Schuster (3) hat die *Spectren des Sauerstoffs* beobachtet. Er vermied besonders sorgfältig die Verunreinigung durch Kohlenoxyd, das in den meisten mit Sauerstoff erfüllten Geißler'schen Röhren vorhanden ist. Es ließen sich deutlich vier Spectra unterscheiden: 1. ein continuirliches bei der niedrigsten Temperatur, wobei der Sauerstoff leuchtend wird. Dieses darf nicht verwechselt werden mit dem continuirlichen Spectrum, das bei hohem Druck den Hintergrund des Linienspectrums bildet. 2. Das elementare Linienspectrum entsteht, wenn ein starker Funke bei Atmosphärendruck durch Sauerstoff geht und kann durch Einfügung einer Leydener Flasche bei jedem Druck erhalten werden. Einige der Linien sind von Thalén gemessen worden, andere fehlen bei ihm. 3. Das zusammengesetzte (compound) Linienspectrum ist das von Plücker und von Wüllner (4) beschriebene mit vier Linien, einer in Roth, zweien in Grün und einer in Blau. Es erscheint bei fortschreitender Verdünnung zuerst im capillaren Theil der Röhre, sogleich nachdem das continuirliche Spectrum verschwunden ist. Einschalten einer Leydener Flasche wandelt es sofort in das elementare Linienspectrum um. 4. Das Spectrum des negativen Pols, welches schon Wüllner (5) richtig charakterisirt hat.

J. N. Lockyer (6) legt Seine spectralanalytischen Erfahrungen bezüglich der *Hypothese, daß die sogenannten Elemente zusammengesetzte Körper seien*, dar. Seine Vergleichen haben ihn zu dem Ergebniss geführt, daß identische Linien in verschiedenen Spectren nicht ausschließlich auf Verunreinigungen des einen Stoffs durch den andern zurückgeführt werden können,

(1) Ann. Phys. [2] 3, 615. — (2) JB. f. 1872, 151. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 23, 383. — (4) JB. f. 1868, 125; f. 1869, 178. — (5) JB. f. 1872, 144. — (6) Lond. R. Soc. Proc. 23, 157.

dafs dagegen die früher schon von Ihm verfolgten (1) Aenderungen der Spectren von Verbindungen mit fortschreitender Dissociation bei Temperaturerhöhung einen ganz gleichen Verlauf darbieten, wie die aufeinander folgenden Aenderungen der Spectren einiger Elemente. Man denke sich vier Oefen *A*, *B*, *C*, *D* von sehr verschiedener Temperatur, *A* mit der höchsten, *D* mit der tiefsten Temperatur. In *A* glühe ein Körper  $\alpha$ , dessen Spectrum der Einfachheit halber als aus einer einzigen hellen Linie bestehend angenommen werde. Der Körper sei im Stande, bei der niedrigeren Temperatur des Ofens *B* mit sich selbst oder einem anderen Körper eine Verbindung  $\beta$  zu bilden. Im Ofen *B* soll dieser zusammengesetzte Körper allein glühen. Sein Spectrum ist dann von dem in *A* verschieden und möge aus zwei Linien bestehen. Im Ofen *C* kann bei noch niedrigerer Temperatur eine höhere Verbindungsstufe  $\gamma$  bestehen mit einem complicirteren Spectrum von z. B. drei Linien und endlich in *D* ein noch complicirterer Körper  $\delta$  mit vier Spectrallinien. Bringt man nun z. B. den Körper  $\delta$  in den Ofen *A*, so werden alle vier Spectren zugleich erscheinen, und zwar werden zuerst die Linien von  $\delta$  am stärksten auftreten, dann die von  $\gamma$ , dann  $\beta$  und endlich  $\alpha$ , welches schliesslich allein übrig bleibt, während die anderen mit fortschreitender Dissociation verschwinden. In den Oefen *B*, *C*, *D* werden aber nicht allein die den Körpern  $\beta$ , bezw.  $\gamma$ , bezw.  $\delta$  eigenthümlichen Linien  $\gamma$  allein vorhanden sein, sondern da bei jedem Temperaturgrad theilweise Dissociationen stattfinden, so wird im Spectrum von  $\beta$  auch ganz schwach die Linie  $\alpha$  zu erkennen sein; im Spectrum von  $\gamma$  die Linien von  $\alpha$  und von  $\beta$ . Der bei der niedrigsten Temperatur glühende Körper  $\gamma$  wird also das complicirteste Spectrum besitzen, insofern darin aufser den vier eigenen starken Linien auch noch in abnehmendem Grade der Feinheit die von  $\gamma$ , von  $\beta$  und selbst die von  $\alpha$  enthalten sein werden. Ist der Ofen *A* zwar heifser als *B*, aber

(1) JB. f. 1873, 152 u. 153 unten.

doch nicht im Stande,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  völlig in  $\alpha$  zu dissociiren, so werden die Linien dieser Körper auch in schwachem Maasse im Spectrum der Substanzen in  $A$  auftreten können und die Spectren der Körper in den vier Oefen werden sich nur durch die relative Intensität der den einzelnen Verbindungen charakteristischen Linien unterscheiden, derart, daß bei der höchsten Temperatur die dem  $\alpha$  eigenthümliche Spectrallinie, bei der niedersten die dem  $\delta$  eigenthümlichen am stärksten erscheinen. Bei Aenderungen der Temperatur müssen also die Spectrallinien verschiedene Grade der Stärke und relativen Helligkeit durchlaufen. Diese Erscheinung zeigen nun nicht nur die Spectren von Körpern, die als zusammengesetzte bekannt sind, sondern auch mehrere Elemente. Bei Calcium hat Lockyer selbst schon früher diesen Wechsel verfolgt (1), bei Eisen hat Er jetzt ähnliches Verhalten gefunden; das Auftreten der stärker brechbaren Lithiumlinien wird auch nur bei höheren Temperaturen beobachtet, und endlich der Wasserstoff zeigt beim Uebergang von den niedrigsten zu den höchsten Temperaturen einen ganz entsprechenden Intensitätswechsel seiner Linien, wie in der Abhandlung an der Hand von Zeichnungen ausführlich dargelegt wird.

E. Wiedemann (2) hat die *Natur der Spectren* durch theoretische, auf die kinetische Gastheorie gestützte Betrachtungen über die möglichen Bewegungsarten der Gasmoleküle zu erklären gesucht. Um zu entscheiden, ob der elektrische Funke die Lichtphänomene in verdünnten Gasen allein durch eine Temperaturerhöhung hervorruft, oder ob er auf verschiedene Körper in verschiedener Weise einwirkt, wurden die *Spectra gemischter Gase* untersucht. Es ergab sich, daß bei Mischungen von Quecksilber- oder Natriumdampf einerseits mit Wasserstoff oder Stickstoff andererseits unter Drucken von 10 bis 100 mm bei niedriger Temperatur vorwiegend die Linien des Wasserstoffs bezw. Stickstoffs auftreten, während bei Temperatur-

(1) JB. f. 1876, 144. — (2) Ann. Phys. [2] 5, 500; Compt. rend. 87, 866, mit Berichtigung daselbst 921.

erhöhung diese nach und nach ganz verschwinden und den Quecksilber- bzw. Natriumlinien ausschließlich das Feld überlassen, so daß wahrscheinlich die Ueberführung der Elektrizität von einem Theilchen zum anderen bei verschiedenen Stoffen in verschiedener Weise erfolgt.

G. Ciamician (1) hat die *Spectren der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen* verglichen. Er wandte den Fulgurator von Delachanal (2) an und bei allen Versuchen denselben Inductionsapparat, um gleicher Temperatur sicher zu sein, die bei A. Mitscherlich's (3) und Diacon's (4) Untersuchungen nicht vorhanden war. Er findet in Seinen Beobachtungen Bestätigung des Satzes, daß den freien Atomen Linienspectra, den Molekülen Bandenspectra zukommen. Die Hauptbedingung für das Zustandekommen glänzender Verbindungsspectren ist die, daß sich im Molekül der Verbindung beide Bestandtheile das Gleichgewicht halten, wie im Strontium- und Calciumoxyd. Herrscht ein Bestandtheil stark vor, so bestimmt dieser mehr die Natur des Spectrums. Nicht flüchtige Verbindungen liefern continuirliche Spectren. — Aus den der Abhandlung beigelegten Abbildungen der Spectren von 31 Elementen folgert Ciamician, daß bei chemisch verwandten Elementen die Spectrallinien sich entweder einzeln oder gruppenweise entsprechen. Danach hat jede natürliche Gruppe von Elementen ihr eigenes Spectrum, welches bei den einzelnen Gliedern der Gruppe nur dadurch verschieden erscheint, daß die homologen Linien oder Liniengruppen nach der einen oder nach der anderen Seite hin verschoben erscheinen und daß mitunter gewisse Linien oder Gruppen in die unsichtbaren Theile des Spectrums zurücktreten. Eine Zunahme der Wellenlänge homologer Linien bei verwandten Elementen soll einer „größeren Intensität der chemischen lebendigen Kraft dieser Elemente“ entsprechen. Die 31 Elemente gruppiren sich in dem ange-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 499. — (2) JB. f. 1875, 121. — (3) JB. f. 1862, 31; f. 1864, 112. — (4) JB. f. 1863, 111; f. 1865, 87.

deuteten Sinne folgendermassen : Cs, Rb, K, Na; Ba, Sr, Ca, Mg; Cd, Zn; Li, Th, Bi, Pb; Fe, Co, Ni; Mn, Cr; Hg, Ag, Cu; Pt, Pd, Au; Cl, Br, J; P, As, Sb. — Auch bei Verbindungen chemisch verwandter Elemente entsprechen sich die Verbindungsbänder sehr oft. Die Verbindungen des Baryums mit den Halogenen haben je zwei homologe Bänder, die Verbindungen des Strontiums mit Chlor und Brom haben fünf homologe Bänder, Chlorcalcium und Bromcalcium sogar sechs; Strontiumoxyd und Calciumoxyd haben vier homologe. Ähnliche Analogieen zeigen sich bei den Oxyden von Chrom und Mangan und den Chloriden von Pt, Pd und Au. — Bei Zink und Cadmium scheinen die Differenzen der Wellenlängen homologer Linien einfache Vielfache einer und derselben Zahl zu sein; ähnlich bei Cu, Ag, Hg. — Die von Lecoq de Boisbaudran (1) aufgestellten Beziehungen hat Ciamician nicht bestätigt gefunden.

G. Ciamician (2) hat auch den *Einfluss des Drucks und der Temperatur auf die Spectren von Gasen und Dämpfen* verfolgt und theilt folgende vorläufigen Resultate mit. Im Spectrum der drei *Halogene* erscheinen bei Druckerhöhung die Linien verwaschen und es tritt ein continuirlich erleuchteter Hintergrund auf. Gewisse Linien im rothen Feld bei Chlor und Jod behalten stets ihre volle Schärfe und Feinheit. Die Aenderungen der relativen Intensität der Spectrallinien bei verschiedenen Drucken sind bei den drei Stoffen sehr verschieden. Das *Schwefelspectrum* wird durch Druck nur insofern geändert, als im Roth ein continuirlicher Hintergrund auftritt. *Phosphor* und *Arsen* zeigen sich gegen Druck unempfindlich. Bei Arsen wurde bei mässigem Druck und ohne Leydener Flasche ein nahezu continuirliches Spectrum erster Ordnung bemerkt, das durch Vermehrung der Dichte oder Einschaltung der Flasche dem Linienspectrum zweiter Ordnung Platz macht. Bei den Metallen

(1) JB. f. 1870, 181; f. 1871, 170. — (2) Wien. Acad. Ber. (3. Abth.) 77, 889.

treten bandartige Verbreiterungen der Spectrallinien auf. Beim *Quecksilber* ist namentlich die Verbreiterung der grünen und der violetten Linie auffallend. Beim *Natrium* wurde die sehr beträchtliche Verbreiterung nur an dem umgekehrten *D*-Linienpaar beobachtet, welches bei Druckerhöhung in ein einziges dunkles Band verschmilzt.

W. R. Grove (1) hat die *Spectren der Entladung in Geißler'schen Röhren* untersucht und bei sorgfältiger Vergleichung gefunden, daß die Spectren des blauen Glimmlichtes um die negative Elektrode und des carminrothen positiven Lichtes, wenn auch auf den ersten Blick sehr verschieden, doch ganz ähnliche Structur haben. Er vermuthet, daß die Verschiedenheit von einer elektrischen Polarität herrührt, die den Gasmolekülen, wenn sie dieselben auch nicht wirklich zersetzt, doch etwas wie eine chemische Polarität ertheilt.

Paalzow (2) hat das *Sauerstoffspectrum* in Röhren mit Elektroden von concentrirter Schwefelsäure beobachtet und bis zu Drucken von 200 mm immer nur ein einziges Spectrum von fünf hellen Linien von den Wellenlängen 602, 558,2, 519, 481, 453 Milliontel Millimeter bemerkt, welche sämmtlich scharf nach der rothen und verwaschen nach der violetten Seite sind. Das Spectrum an beiden Polen fand Er gleich, wie auch beim Wasserstoff und Stickstoff, der nur eine Verstärkung von zwei seiner Linien zeigt.

R. Meldola (3) erklärt das von H. Draper (4) constatierte *Vorkommen heller Sauerstofflinien im Sonnenspectrum* durch das Emporreichen des Sauerstoffs in die äußersten Regionen der Chromosphäre, wo die Temperatur schon hinlänglich tief ist, um eine Verbindung der in den tieferen Schichten völlig dissociirten Gase, namentlich Sauerstoff und Wasserstoff, zu gestatten. Durch diesen Proceß werde aber neue Temperaturerhöhung und Lichtentwicklung bedingt und es würden die aus

(1) Lond. R. Soc. Proc. 33, 181. — (2) Berl. Acad. Ber. 1878, 706. —

(3) Sill. Am. J. [3] 10, 290; Phil. Mag. [6] 5, 50. — (4) JB. f. 1877, 188.

der tiefer liegenden umkehrenden Schicht austretenden, durch Absorption geschwächten Strahlen des Sauerstoffs neu verstärkt, während die viel kräftiger absorbirten Wasserstofflinien eine verhältnißmäßig geringere Lichtzunahme erfahren und deshalb nicht als helle, sondern noch immer als dunklere Linien erschienen. A. Schuster (1) findet die hellen Linien, die mit denen seines Compound-Spectrums (2) zusammenfallen, erklärlich, wenn man annimmt, daß an einer Stelle zwischen der Photosphäre und der umkehrenden Schicht die Temperatur gerade die zur Umwandlung des Linienspectrums des Sauerstoffs in das Compound-Spectrum erforderliche sei.

K. Vierordt (3) hat für Seinen Apparat zur *quantitativen Spectralanalyse* (4) den Einfluß der Verschmälerung des Eintrittspaltes auf Farbenton und Helligkeit untersucht und ohne alle praktische Bedeutung gefunden. Sodann hat Er eine experimentelle Bestimmung der Fehlergröße der Lichtstärkemessungen mittelst der Verengerung der einen Hälfte des Eintrittspaltes vorgenommen und Verfahrungsweisen angegeben, wie die sehr geringen Fehler vollständig corrigirt werden können.

P. Glan (5) hat den *Einfluß der Dichte eines Körpers auf die Menge des von ihm absorbirten Lichtes* zu bestimmen gesucht, indem Er über die absorbirenden Substanzen in concentrirter Lösung eine Schicht des Lösungsmittels brachte und die Absorption erst im unvermischten, dann im gemischten Zustand beider Mengen bestimmte. Es ergab sich, daß ein sehr geringer Einfluß der Dichte bemerklich war und zwar nehmen beim schwefels. Kupferoxyd die Schwächungscoefficienten im Spectrum von Roth nach Blau ab, bei den Lösungen von saurem chroms. Kali, von Jod in absolutem Alkohol und Jod in Schwefelkohlenstoff nehmen sie von Roth bis Blau zu. Beim schwefels. Kupferoxyd sind die Schwächungscoefficienten in der Mischung etwas

(1) Ann. Phys. Beibl. 2, 90 aus Nature 17, 148. — (2) S. oben S. 170. — (3) Ann. Phys. [2] 3, 357. — (4) JB. f. 1870, 171; f. 1871, 189. — (5) Ann. Phys. [2] 3, 54.

kleiner, bei den drei anderen Lösungen etwas größer als die der ungemischten Körper.

A. Kundt (1) hat den *Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorptionsspectren gelöster absorbirender Medien* von Neuem untersucht. Als absorbirende Substanzen benutzte Er Chlorophyll, Anilingrün, Cyanin, Fuchsin, Chinizarin, Eigelb; als Lösungsmittel Alkohol, Aether, Aceton, Wasser, Methylalkohol, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform, Cassiaöl, Schwefelkohlenstoff. Die Resultate veranlaßten ihn, die früher aufgestellte Regel (2) folgendermaßen zu modificiren: Hat ein farbloses Lösungsmittel ein beträchtlich größeres Brechungs- und Dispersionsvermögen als ein anderes, so liegen die Absorptionstreifen einer in den Medien gelösten Substanz bei Anwendung des ersten Mittels dem rothen Ende des Spectrums näher, als bei Benutzung des zweiten.

F. Claes (3) hat die *Veränderlichkeit der Lage der Absorptionstreifen* von Chlorophyll, Cyanin, Chinizarin, Fuchsin, Eosin, Magdalaroth und verschiedenen Didymsalzen bei Lösung in verschiedenen Lösungsmitteln: Wasser, Aether, Alkohol, Terpentinöl, Benzol, Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff untersucht und hierbei die Kundt'sche Regel selbst in ihrer modificirten Form nicht bewährt gefunden. Er stellt eine minder einfache Regel für die Abhängigkeit in Gestalt einer Formel auf und faßt das Schlusresultat in die zwei Sätze: Für unendlich dünne Lösungen einer Substanz mit Absorptionstreifen kann 1. die Lage der Streifen beträchtlich variiren und 2. ist ein Absorptionstreifen in absoluter Weise durch diejenige Wellenlänge charakterisirt, die ihm bei der Lösung im dispersionsfreien Lösungsmittel zukommen würde.

H. W. Vogel (4) hat die *Verschiedenheit der Absorptionsspectren der Körper im festen und gelösten Zustand* erforscht und ist zu folgenden Resultaten gelangt. 1. Zwischen den Spec-

(1) Ann. Phys. [3] 4, 84 aus den Sitzungsber. der Königl. Bayr. Acad. vom 7. Juli 1877. — (2) JB. f. 1874, 161. — (3) Ann. Phys. [3] 3, 389. — (4) Ber. 1878, 622, 918, 1863; Berl. Acad. Ber. 1878, 409.



tren, die ein Körper im festen, flüssigen (oder gelösten) und gasförmigen Zustande giebt, existiren meist sehr erhebliche Unterschiede. Charakteristische Streifen, welche sich bei einem Aggregatzustande zeigen, finden sich bei dem andern entweder nicht (z. B. bei Chromalaun, Chlorkobalt, Jod, Brom, Fuchsin, Naphthalinroth, Indigo, Cyanin, Anilinblau, Methylviolett, Eosin, Carmin, Purpurin, Alizarin, Santalin), oder in merklich veränderter Lage, bzw. in merklich veränderter Intensität wieder (z. B. bei Urannitrat, Kaliumpermanganat, Untersalpetersäure, Alcanaroth). Dieselbe Absorption im festen wie im gelösten Zustand zeigen Kupfervitriol und Chlorophyll. 2. Die Spectren, welche ein und derselbe Körper in verschiedenen Lösungsmitteln giebt, unterscheiden sich in manchen Fällen nicht (z. B. Purpurin in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, Aldehydgrün in Wasser und Alkohol, Methylviolett und Indigschwefelsäure in Wasser und Amylalkohol), in anderen nur durch die Lage der Streifen (z. B. blaues Kobaltchlorid, Fuchsin, Corallin, Eosin und Jodgrün in Wasser und Alkohol), in anderen Fällen aber durch die totale Verschiedenheit ihres Charakters, so daß die Spectren keinerlei Uebereinstimmung zeigen (Beispiele: Jod in Schwefelkohlenstoff und Alkohol, Naphthalinroth, Anilinblau, Purpurin, Hämatoxylin, Brasilin in Wasser und Alkohol). 3. Bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel rücken manchmal die Absorptionsstreifen in dem stärker zerstreuernden Lösungsmittel nach dem violetten Ende hin (z. B. bei Urannitrat in Wasser und Alkohol, blauem Chlorkobalt in Wasser und Alkohol), in anderen Fällen zeigt sich ihre Lage in verschiedenen Medien unverändert (Beispiele: Untersalpetersäure in Luft und Benzol, Indigschwefelsäure und Methylviolett in Wasser und Amylalkohol, Aldehydgrün in Wasser und Alkohol, Purpurin in Schwefelkohlenstoff und Alkohol). In einigen Fällen beobachtet man eine sehr starke Verrückung im Sinne der Kundt'schen Regel (1), in anderen für dieselbe Spectralregion eine sehr geringe, je nach der Natur des Farb-

stoffe (Beispiele : Corallin und Fuchsin). Manche Streifen zeigen in verschiedenen Medien dieselbe oder nahezu dieselbe Lage, während andere, gleichzeitig sichtbare verschoben sind (z. B. Urannitrat in Alkohol und Wasser, Kobaltoxyd im Glase und im Wasser, salpeters. Uranoxydul in neutraler und oxals. Lösung und Chlorophyll in Alkohol und Aether). 4. Die Lage der Absorptionsbanden in den Spectren fester und gelöster Körper kann nur ausnahmsweise als charakteristisch für den betreffenden Körper gelten. Total verschiedene Körper zeigen Absorptionsbanden in genau derselben Lage (z. B. festes Urannitrat und übermangans. Kali im Blau, Naphtalinroth und Corallin im Gelb, Indigo, Anilinblau und Cyanin im Orange, Aldehydgrün und Malachitgrün im Orange). Sehr nahe stehende Körper zeigen unter gleichen Verhältnissen auffällige Verschiedenheiten in der Lage ihrer Streifen (feste Uransalze nach Morton und Bolton (1)). 5. Der für Absorptionsspectren von Moser (2) aufgestellte Satz : jeder Körper habe sein eigenes Spectrum, ist nur unter großen Einschränkungen zulässig, wie vor Allem die Existenz polychroitischer Substanzen zeigt, die in verschiedenen Richtungen durchblickt verschiedene Spectra zeigen. — Die *Absorptionsspectralanalyse* muß also weniger auf die Erkennung der Lage der Absorptionsstreifen eines Körpers, sondern vielmehr auf die Wandlungen der Spectren desselben Körpers unter dem Einfluß verschiedener Lösungsmittel und Reagentien fußen. So geben Cyanin- und Anilinblau in Alkohol gelöst ein sehr ähnliches Spectrum, in Wasser gelöst ein total verschiedenes; die Oxyhämoglobinstreifen verschwinden mit reducirenden Agentien, die ähnlich liegenden Carminstreifen nicht; der Streifen des Brasilins verschwindet mit Essigsäure, der des Fuchsins nicht. Die bekannten charakteristischen Alizarinstreifen treten nur in alkoholischer Lösung beim Versetzen mit Kali auf u. s. w. Bei Existenz mehrerer Absorptionsstreifen ist ihre Lage charak-

(1) JB. f. 1878, 158. — (2) JB. f. 1877, 188; zwischen Moser und Vogel knüpft sich hieran eine Discussion Ber. 1878, 1416, 1562.

teristischer für die Erkennung des Körpers, kann aber auch hier trügen, weshalb auch in diesem Falle die Wandlungen unter dem Einfluß derselben Reagentien zu Rathe zu ziehen sind.

Auch F. v. Lepel (1) hat eine Anzahl von Farbstoffen auf die *Aenderung der Absorptionsspectren in verschiedenen Lösungsmitteln* geprüft. Er benutzte als Lösungsmittel Essigsäure, Ammoniak und die neutralen Flüssigkeiten Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und machte die Körper, die sich theilweise nicht in allen direct lösen, durch Zusatz von einigen Tropfen absoluten Alkohols löslich. Folgende Farbstoffe wurden untersucht: Safranin, Scharlach, Methylviolett, Eosin, Guernseyblau, Dahlia oder Hofmanns-Violett, Carmin, Rothholz, Blauholz, Sandelholz, Curcuma, Alizarin (2). Bei den meisten derselben finden sich ähnliche Wandlungen wie sie auch Vogel constatirt hat, theils im Sinne der Kundt'schen Regel, theils nicht. Nur Guernsey-Blau und Dahlia bewahren in allen Lösungsmitteln die Lage ihres charakteristischen Absorptionstreifens.

J. Landauer (3) hat die *Wandlungen des Absorptionsspectrums des Safranins* verfolgt, welche eintreten, wenn die Lösungen seiner Salze auf Zusatz von concentrirten Säuren von Roth in Violett, Indigoblau, Blaugrün und Smaragdgrün übergehen. Er ist geneigt den Grund in Bildung von Hydraten zu suchen, deren wahrscheinlich neben dem wasserfreien Salz zwei bestehen. Die Salze mit verschiedenen Säuren, das Sulfat, Nitrat, Chlorhydrat, Oxalat, Tartarat, Pikrat zeigen keinen Unterschied. Die an sich färbende Pikrinsäure ist im Salz spectroscopisch nicht zu erkennen.

H. Burger (4) hat *spectroskopische Untersuchungen über die Constitution von Lösungen* begonnen, um die auffallenden Aenderungen der Absorptionsspectren von Gemischen absorbirender Lösungen, die Melde (5) beobachtet hat, auf chemische Veränderungen zurückzuführen. Bisher hat Er nur den Apparat

(1) Ber. 1878, 1146. — (2) Ueber Purpurin siehe JB. f. 1876, 996; f. 1877, 588. — (3) Ber. 1878, 1772. — (4) Ber. 1878, 1876. — (5) JB. f. 1865, 85.

beschrieben, vermittelt dessen Er die Lösungen einmal gemischt und dann in getrennten Röhren hintereinander von den Lichtstrahlen durchlaufen lassen will.

J. Conroy (1) hat das *Spectrum des von übermangansaurem Kali reflectirten Lichtes* untersucht und wie schon E. Wiedemann (2) die Lage der Absorptionsstreifen von der Natur des umgebenden Mediums abhängig gefunden. Wenn das Licht senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist, sind die Streifen deutlicher und rücken, wenn der Einfallswinkel von 50 auf 70° steigt, mehr nach dem violetten Ende des Spectrums hin.

J. L. Soret (3) hat die *Absorption der ultravioletten Strahlen* in verschiedenen Medien untersucht und gefunden, daß viele farblose Substanzen doch *chroisch* sind, d. h. einen Theil der gewöhnlich unsichtbaren Strahlen nicht durchlassen. Bei Vergleichung von Quarz, Doppelspath und destillirtem Wasser hat sich ergeben, daß in dickeren Schichten das letztere bei weitem am durchsichtigsten ist. Meerwasser läßt durch eine Schicht von 1,16 m Dicke alle Strahlen des Spectrums bis *R* hindurch. — Wie für die sichtbaren Strahlen nimmt auch die Absorption der unsichtbaren mit der Dicke zu, der Exstinctionscoëfficient ist aber für verschiedene von verschiedenem Werth. In wässerigen Lösungen ist die Absorption vom Gehalt an Substanz abhängig. Die Säuren und Basen bringen in die Salze ihre Absorptionseigenschaften mit. Folgende Körper geben in Lösung Absorptionsstreifen im Ultraviolett: außer den schon von Miller und Stokes untersuchten Jodüren, Nitraten und Alkaloiden, alkalischen Chromate und Dichromate, salpeters. Kali, schwefels. Didym und Cäsium, übermangans. Kali und wässrige Schwefelsäure. Salpetersäure absorbirt die ultravioletten Strahlen merklich schon in 1 mm dicker Schicht.

J. L. Soret (4) hat die *ultravioletten Absorptionsspectren der Erden des Gadolinits* verglichen. Marignac hatte Ihm

(1) Phil. Mag. [5] 6, 454. — (2) JB. f. 1874, 151. — (3) N. Arch. ph. nat. 31, 322; im Ausg. Compt. rend. 88, 708. — (4) N. Arch. ph. nat. 32, 38; im Ausg. Compt. rend. 88, 1062.

folgende Seiner Präparate (1) übergeben: 1) Lösung von Erbiumchlorür  $\text{ErCl}_3 + 50 \text{ aq}$ , Aequivalent des Oxyds = 129; 2) Lösung von Terbiumchlorür  $\text{TrCl}_3 + 50 \text{ aq}$ , Aequivalent des Oxyds = 115; 3) salzsaure Lösung der Oxyde, welche voraussichtlich am meisten von einer unbekannten Erde *X* enthielt, von der Formel  $2\text{RCl}_3 + 50 \text{ aq}$  und dem Aequivalent 117 (2). Die drei Lösungen waren frei von Yttrium. Die dritte zeigte im sichtbaren Spectrum die Absorptionstreifen des Erbins sehr stark. Die abgebildeten Absorptionsspectren der drei Lösungen im ultravioletten Theil zeigen, daß in der dritten jedenfalls eine neue Erde *X* vorhanden ist, deren Absorptionstreifen sich auch in der zweiten in schwächerem Grade finden und in der dritten mit denjenigen des Erbiums combinirt sind. Das Terbium scheint gleich dem Yttrium keine Absorptionen im Ultravioletten zu besitzen.

G. D. Liveing und J. Dewar (3) haben die *Umkehrung der Spectrallinien von Metaldämpfen studirt*. Sie entwickelten die Metaldämpfe in einem fast vertical stehenden unten geschlossenen Flintenlauf, dessen unteres Ende auf etwa 10 Zoll Länge zur Weißgluth erhitzt wurde, während in den oberen Theil von der Seite her ein langsamer Wasserstoffstrom eingeleitet wurde, der den Metaldampf vor der Berührung mit der Atmosphäre bewahrte. Es wurde mit dem Spectroskop in das obere unverschlossene oder durch ein Glas- oder Glimmerplättchen verschlossene Ende des Laufs hineingesehen und die Absorption der von dem glühenden Eisenboden ausgesandten Lichtstrahlen in der Metaldampfschicht beobachtet. Die Umkehrung der charakteristischen Linien des Thalliums und des Indiums wurden leicht erhalten, die der Lithiumlinie nur dann, wenn Chlorlithium sich in einer Atmosphäre von Kalium und Natrium befand. Beim Natriumdampf wurde das auch von Roscoe und Schuster (4) beobachtete cannelirte Absorptionsspectrum ge-

(1) Siehe im Bericht über anorganische Chemie. — (2) Vgl. wegen der Formeln JB. f. 1874, 260. — (3) Lond. E. Soc. Proc. 27, 182, 350, 494. — (4) JB. f. 1874, 161.

sehen, dagegen keine der von Lockyer (1) beschriebenen Erscheinungen. Die Absorption dieses Dampfes ist überhaupt eine complicirte und ändert sich mit den verschiedenen Stadien des Versuchs. So lange noch Natriumdampf mit dem Wasserstoff aus dem oberen Theil des Rohrs entweicht, werden alle von dem weißglühenden Boden des Rohrs ausgehenden Strahlen völlig absorbirt. Die erste Lichterscheinung ist ein schwaches Band im Blau mit der Wellenlänge von etwa 4500 beginnend und ins Violett verlaufend. Dann erscheint ein schmales grünes Band, dessen Lichtmaximum bei etwa 5420 liegt, mit rascher Abtönung nach beiden Seiten. Dieses Band verbreitert sich und wird dann durch einen dunklen Streifen bei etwa 5510 durchschnitten. Nun erscheint auch rothes Licht, vom Grün durch eine Lücke geschieden, die als eine bedeutende Verbreiterung der *D*-Linien betrachtet werden kann. Auch zwischen Grün und Blau bleibt noch ein breiter dunkler Raum und die Absorptionslinie im Blau wird schärfer. Im nächsten Stadium bildet sich ein cannelirtes Spectrum zwischen Grün und Blau und endlich im Roth aus. Die *D*-Linie wird immer schmaler, die Cannelirungen undeutlicher. Noch bleibt die dunkle Linie im Blau sichtbar. Endlich verschwindet auch diese und die feine *D*-Linie bleibt allein übrig. Das zuerst gesehene blaue und grüne Licht scheint von dem Dampf selbst emittirt zu werden. Die neue Absorptionslinie bei  $\lambda = 5510$  ist auch bemerkbar, wenn man eine Gasflamme durch ein horizontal gehaltenes Glasrohr betrachtet, worin etwas Natrium durch einen untergesetzten Bunsenbrenner verflüchtigt wird. Sie findet sich auch im Sonnenspectrum. — Im Kaliumdampf wurde eine Absorptionslinie bei 5730, also von etwas größerer Brechbarkeit als die gelbe Doppellinie des leuchtenden Kaliumdampfes gefunden, die ihre entsprechende im directen Spectrum nicht hat. — Von Cäsium und Rubidium, die als Chloride mit Natrium zusammen in Glasröhren eingeschmolzen waren und erhitzt

(1) JB. f. 1874, 162.

wurden, zeigten sich beim Betrachten des Kalklichtes durch das Rohr leicht die Umkehrung der charakteristischen Linien der Flammenspectren und der elektrischen Spectren. — Magnesium, wie es künstlich ist, allein oder in Mischung mit Natrium oder Kalium im Flintenlauf untersucht, zeigte für sich oder höchstens unter Mitwirkung von Wasserstoff folgende Absorptionserscheinungen: 1) Zwei scharfe Linien im Grün, die erste mit der wenigst brechbaren der Gruppe *b* coincidirend, die andere mit  $\lambda = 5210$ , sind die zuerst und zuletzt sichtbaren; 2) eine mehr oder weniger breite dunkle Linie im Blau, nicht immer deutlich,  $\lambda = 4615$ , entspricht sehr nahe der hellsten blauen Linie des directen Magnesiumspectrums. Sie ist beim Vorhandensein von Kalium deutlicher; 3) ein Band im Grün, brechbarer als die *b*-Gruppe, mit scharfem Ende nach der rothen Seite hin, woselbst  $\lambda = 5140$ . Bei Anwesenheit von Kalium- und Natriumdampf erscheinen noch weitere Absorptionen, die den Mischungen eigenthümlich zu sein scheinen. Bei Na mit Mg erscheint eine schlecht begrenzte Absorptionslinie im Grün bei  $\lambda = 5300$ . Bei K mit Mg erscheinen zwei dunkle Linien im Roth bei 6580 und 6475; bei einer Gelegenheit wurde hierbei auch eine dunkle Linie im Blau ( $\lambda = 4820$ ) gesehen, welche einer der hellen Linien des Inductionsfunken zwischen Magnesiumelektroden entspricht. — Die dem Magnesiumdampf allein zukommenden Absorptionslinien entsprechen nicht ganz genau den hellen des Inductionsfunken oder des brennenden Magnesiums, obwohl die Spectren eine gewisse Aehnlichkeit haben. Den Linien 6580 und 6475 bei der Mischung von Kalium und Magnesiumdampf entsprechen genau zwei bisher noch nicht identifizierte Linien des Sonnenspectrums. Die Linie bei 5210 läßt sich als helle Linie hervorbringen, wenn man den Inductionsfunken zwischen Magnesiumelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre übergehen läßt; es erscheinen dann auch feine Liniengruppen von der brechbarsten *b*-Linie gegen Blau hin, deren größte Helligkeit an der der Absorptionslinie 5140 entsprechenden Stelle liegt.

J. N. Lockyer (1) hat bei Seinen *spectralanalytischen Sonnenbeobachtungen* außer den bereits früher durch Kirchhoff, Ångström und Thalén zweifellos in der Sonne constatirten Elementen jetzt noch folgende constatirt: Sr (durch 4 Linien) Pb<sub>[7]</sub> Cd<sub>[7]</sub> Ka<sub>[7]</sub> Ce<sub>[7]</sub> U<sub>[7]</sub> V<sub>[7]</sub> Pd<sub>[7]</sub> Mo<sub>[7]</sub> In<sub>[7]</sub> Li<sub>[1]</sub> Rb<sub>[1]</sub> Cs<sub>[7]</sub> Bi<sub>[1]</sub> Sn<sub>[1]</sub> La<sub>[7]</sub> Gl<sub>[1]</sub> Y oder Er<sub>[7]</sub>. Auch das Vorhandensein von Kohlendampf (2) scheint ihm jetzt außer allem Zweifel zu stehen und zwar soll sich derselbe über der Chromosphäre in einer Gegend niedrigerer Temperatur und geringeren Druckes befinden. Lockyer sieht dadurch Seine Vermuthung bestätigt, daß die äußere Sonnenatmosphäre mehr metalloïdisch als metallisch sei.

Derselbe (3) hat der Royal Society den ersten Theil Seiner neuen *Karte des Sonnenspectrums* vorgelegt. Auch hat Er (4) in einem Vortrage vor der physikalischen Gesellschaft zu London den neuesten Stand der Untersuchungen über die Chemie der Sonne dargelegt.

J. C. Draper (5) hat die Anwesenheit von *Sauerstoff in der Sonnenatmosphäre* nachgewiesen, indem Er ein Diffractions-spectrum durch Reflexion an der versilberten Oberfläche eines sehr feinen Glasgitters herstellte und zeigte, daß zahlreiche sehr feine, bisher noch nicht untergebrachte dunkle Linien desselben mit hellen Linien des Sauerstoffs in Geißler'schen Röhren überstimmten. Solche Linien reichen bis in das Ultraviolett hinein.

A. Cornu (6) hat den *ultravioletten Theil des Sonnenspectrums* genau aufgezeichnet zur Ergänzung von Ångström's Spectre normal du soleil. — Derselbe (7) hat durch die Vergleichung der Hauptgruppen von dunklen Streifen in dem Ultraviolett mit den Spectren der Metaldämpfe gefunden, daß die meisten dem Eisen, viele dem Nickel, mehrere dem Calcium, Magnesium und Aluminium angehören. Er glaubt schliessen zu

(1) Lond. R. Soc. Proc. 27, 379; Compt. rend. 33, 317. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 27, 308. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 27, 409. — (4) Phil. Mag. [5] 3, 161; N. Arch. ph. nat. 34, 140. — (5) Sill. Am. J. [8] 13, 256. — (6) Compt. rend. 33, 101, 988. — (7) Compt. rend. 33, 315, 530.



dürfen, daß die Sonnenatmosphäre hauptsächlich aus Eisendampf, dem in zweiter Linie Nickel und Magnesium beizutreten, gebildet wird. In abnehmenden Mengen kommt dann Aluminium, Kalium, Wasserstoff, endlich Mangan, Kobalt, Titan, Chrom und Zinn. Die drei erstgenannten Metalle sind also in der Sonnenatmosphäre ungefähr in demselben Mengenverhältniß enthalten, wie im Meteoreisen. Cornu knüpft hieran verschiedene Speculationen über den magnetischen Zustand der Sonne und der Erde, sowie über einen elektrischen Ursprung der Protuberanzen.

O. Hesse (1) schlägt vor, bei der *Bestimmung des optischen Drehungsvermögens von Flüssigkeiten* immer von der Gewichtsmenge  $p$  der activen Substanz auszugehen, die in einem gegebenen Volumen  $v$  vorhanden sei, weil, im Falle der active Körper selbst flüssig ist,  $p:v=\delta$  sein spec. Gewicht und sein spec. Drehungsvermögen

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \delta}$$

ist, wenn  $\alpha$  den Drehungswinkel in einer Flüssigkeitssäule von der Länge  $l$  bedeutet. Zur Herstellung des Normalvolumens  $v$  schlägt Er Maassfläschchen vor, die mittelst destillirten Wassers bei 4° geaicht sind. Zur Bezeichnung des durch Lösungsmittel modificirten Drehungsvermögens wird  $(\alpha)$  und zur Bezeichnung des begrenzten oder limitirten Drehungsvermögens, dem sich gelöste feste Körper bei zunehmender Concentration nähern,

$(\alpha)$  vorgeschlagen. Diese GröÙe wird im Allgemeinen für denselben Körper in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden sein und mit der entsprechenden des geschmolzenen Körpers schon um deswillen nicht übereinstimmen, weil bei der Schmelzung molekulare Umlagerungen stattfinden.

J. Joubert (2) hat festgestellt, daß das *Drehungsvermögen des Quarzes* für die Polarisationssebene beim Natriumlicht von

(1) Ann. Chem. 1882, 161; Chem. Centr. 1878, 460. — (2) Compt. rend. 87, 497.

einer Temperatur von  $-20$  bis  $840^{\circ}$  stetig von  $21,599$  auf  $25,250^{\circ}$  und bis zur höchsten erreichten Temperatur von gegen  $1500^{\circ}$  noch bis auf  $25,420^{\circ}$  zunimmt. Man kann diese Eigenschaft zu thermometrischen Messungen benutzen.

L. Sohncke (1) hat dasselbe Drehungsvermögen für alle Farben zwischen  $0$  und  $170^{\circ}$  durch die Formel dargestellt gefunden :

$$\varphi = \varphi_0 \{1 + 0,000\,099\,9\,t + 0,000\,000\,818\,t^2\},$$

wo  $\varphi_0$  die Drehung bei  $0^{\circ}$  für dieselbe Farbe bedeutet. Das *Drehungsvermögen des chlores. Natrons* fand Sohncke bei 1 mm Dicke und  $21^{\circ}$  für die Linien :

$B = 2,38^{\circ}$ ;  $C = 2,52$ ;  $D = 2,16$ ;  $E = 2,96$ ;  $F = 4,61$ ;  $G = 5,89$ ;  $H = 6,86^{\circ}$ .

Bei Temperaturen bis zu  $148^{\circ}$  wird es durch die Formel  $\varphi = \varphi_0 (1 + 0,00061\,t)$  dargestellt.

B. Tollens (2) hat das spezifische *Drehungsvermögen des Rohrzuckers* von Neuem bestimmt, um den Grund der Abweichung der von Ihm (3) und von Schmitz (4) gefundenen Zahlen von den früher von de Luynes (5) und von Calderon (6) gefundenen aufzudecken. Es wurde ganz besondere Sorgfalt auf Herstellung chemisch reinen Zuckers verwandt und nur das Polaristrobometer mit Natriumlicht benutzt. Die gefundenen Resultate sind mit den im vorigen Jahre gefundenen fast identisch und geben :

$$[\alpha]_{10}^D = 66,478.$$

Abney (7) hat die *Photographie des rothen und infraroth. Spectrums* bis zu Wellenlängen von etwa 1200 Milliontel Millimetern erhalten, indem Er das reflectirte Diffractionsspectrum eines sehr engen Metallgitters photographirte. Um die Bromsilberplatten für diese Strahlen empfindlich zu machen, was Er

(1) Ann. Phys. [2] 3, 516. — (2) Ber. 1878, 1800; Dingl. pol. J. 333, 438. — (3) JB. f. 1877, 187. — (4) JB. f. 1877, 188. — (5) JB. f. 1875, 181. — (6) JB. f. 1876, 150. — (7) Phil. Mag. [5] 3, 154 aus Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, April 1878.

schon früher durch Zusatz von Harzen in den Emulsionstrockenplatten theilweise erreicht hatte (1), ging Sein Bestreben dahin, dem Bromsilber ein schwereres Molekül zu geben, das die langsamen Schwingungen der rothen und infraroth Strahlen aufnehmen könnte. Durch einen nicht beschriebenen Proceß ist es Ihm gelungen, das Molekül, wie Er glaubt, zu verdoppeln. Eine sensitive Schicht dieses Bromsilbers ist blau, eine gewöhnliche orangefarben. Erstere Farbe muß von einer anderen physikalischen Anordnung der Moleküle herrühren, denn wird die Schicht gerieben, so geht ihre Farbe durch Smaragdgrün in Röthlich über.

Derselbe (2) findet im Einklang mit Chastaing (3), daß *das wenigst brechbare Ende des Spectrums Oxydation beschleunigend wirkt*. Wenn reines Bromsilber in einer Emulsion mit Collodium auf eine Platte aufgetragen, dem diffusen Licht ausgesetzt und dann in eine Lösung von übermangans. Kali (1 Gran auf 200 Unzen Wasser) Wasserstoffsuperoxyd, doppelt-chroms. Kali, Salpetersäure oder Ozon eingetaucht von dem Spectrum bestrahlt wird, so erhält man von der Linie *D* an bis tief ins Infraroth hinein ein positives Bild des Spectrums, indem hier die Wirkung der vorherigen Exponirung zerstört und das unsichtbare Bild oxydirt wird. Wurden die Schichten in sauerstofffreien Atmosphären (z. B. von Wasserstoff oder Stickstoff) exponirt, so zeigte das Bild keine Spur von Oxydation. Gesah die Exponirung in Lösungen, die sich leicht mit Sauerstoff und mit den Salzbildnern verbinden, so wurde bedeutende Sensibilität erreicht. Bromsilber, das für sich unterhalb *B* unempfindlich war, zeigte sich unter Lösung von schwefl. Natron empfindlich bis zur Wellenlänge  $\lambda = 1200$ ; Jodsilber in derselben Lösung bis zu einem Punkt zwischen *A* und *a*. Die sogenannte *Solarisation* rührt von der Oxydation des Bildes her, die durch die Lichtstrahlen beschleunigt wird. Es bildet

(1) JB. f. 1876, 155. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 27, 291, 451. —

(3) JB. f. 1877, 192; vgl. auch Lea und Vogel, JB. f. 1877, 195, 196.

sich dadurch eine nicht entwickelbare Verbindung. In sauerstoffabsorbirenden Lösungen fällt deshalb die Solarisation weg. Man kann also schließen, daß das ganze Spectrum auf das sensitive Salz reducirend wirkt, daß das reducirte Product dann oxydirt werden kann, daß aber in verschiedenen Theilen des Spectrums das Verhältniß beider Wirkungen verschieden ist.

Silberchlortür und Silberbromtür in einer oxydirenden Lösung (z. B. von Wasserstoffsuperoxyd) dem Spectrum ausgesetzt, nehmen rasch die Farbe der auf sie fallenden Strahlen an, im Gelb am wenigsten deutlich.



# Anorganische Chemie.

---

## Vorlesungsversuche.

Ira Remsen (1) bedient sich zum Entzünden der mit *Knallgas gefüllten Seifenblasen* eines von der Decke des Zimmers umgekehrt herabhängenden grossen Trichters, in dessen Mitte ein Gasbrenner angebracht ist. Es ist dann nur nöthig, die Seifenblasen ungefähr senkrecht unter dem Trichter sich von der Pfeife losreissen zu lassen. Dieselben fangen sich in dem Trichter und kommen ohne weiteres Zuthun in Berührung mit der Flamme.

N. T. Lupton (2) führt das bekannte Vorlesungsexperiment der Verbrennung des *Sauerstoffs in einer Ammoniakgasatmosphäre* in der Weise aus, daß Er die Röhre, welche den Sauerstoff zuführt, etwa einen Zoll über der starken Ammoniakflüssigkeit münden läßt und die Entzündung des Sauerstoffs durch eine erhitzte Platinspirale, welche bekanntlich in einer Luft und Ammoniak enthaltenden Atmosphäre fortglimmt, herbeiführt.

Nach H. Gil m (3) erhält man eine gleichmäßig gefärbte prachtvoll grüne *Borsäureflamme*, wenn man die Borsäureätherdämpfe

(1) Ber. 1878, 234. — (2) Chem. News 39, 327. — (3) Ber. 1878, 712.

durch ein engeres Röhrchen in ein weiteres verticales Glasrohr treten läßt und so mit Luft gemischt an der oberen Mündung desselben entzündet. Denselben Erfolg erreicht man auch, wenn man in einen Bunsen'schen Brenner die Aetherdämpfe einleitet. Zum Zweck der Analyse genügt ein Kölbchen, in welches ein oben in eine Spitze ausgezogenes Rohr eingesetzt ist, über welches sich eine weitere Röhre beliebig verschieben läßt. Derselbe Apparat, nur mit Weingeist gespeist, kann auch da, wo Leuchtgas nicht zur Verfügung steht, zur Erzielung einer fast farblosen Flamme für spectralanalytische Versuche benutzt werden.

C. Böttger (1) veranschaulicht die bei höherer Temperatur stattfindende *Dissociation des Salmiaks* in folgender Weise. In einer schwer schmelzbaren, in einer bestimmten Neigung gegen die Horizontale befindlichen Kugelhöhre wird Salmiak verflüchtigt. Das specifisch leichtere Ammoniak entweicht hierbei aus dem nach oben gerichteten Ende der Röhre und kann durch einen dort angebrachten Streifen rothen Lackmuspapiers nachgewiesen werden, während die specifisch schwerere Salzsäure nach unten sinkt und sich durch die Röthung blauen Lackmuspapiers zu erkennen giebt.

Die Versuche von A. Ladenburg (2) über den *absoluten Siedepunkt* sollen im analytischen Theil besprochen werden.

---

#### Allgemeines.

J. H. Gladstone und A. Tribe (3) haben die Wirkung ihrer *Zink-Kupferkette* mit anderen Wasserstoffquellen verglichen und sowohl Ihre als auch die von Andern erhaltenen Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt :

(1) Ber. 1876, 2804. — (2) Ber. 1878, 818. — (3) Chem. News 33, 246; Chem. Soc. J. 33, 206.

| Eine wässrige<br>Lösung von | g i e b t m i t        |                           |                             |                         |                        |
|-----------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|------------------------|
|                             | Kupfer-Zink            | Palladium-<br>Wasserstoff | Platin-Was-<br>serstoff     | Kupfer-Was-<br>serstoff | Kohle-Was-<br>serstoff |
| $KClO_3$                    | Chlorid                | Chlorid                   | Chlorid                     | Chlorid                 | Chlorid                |
| $KNO_3$                     | Nitrit und<br>Ammoniak | Nitrit und<br>Ammoniak    | Nitrit u. Am-<br>moniak (?) | Nitrit und<br>Ammoniak  | ohne Wir-<br>kung      |
| $Fe_3(CN)_{12}K_4$          | Ferrocyanid            | Ferrocyanid               | Ferrocyanid                 |                         | Ferrocyanid            |
| $C_6H_5NO_2$                | Anilin                 | Anilin                    | Asobenzol                   |                         |                        |
| Indigo                      | Indigweiß              | Indigweiß                 |                             |                         |                        |
| $SO_2$                      | Schwefel               | Schwefel-<br>wasserstoff  | Schwefel?                   |                         |                        |
| $As_2O_3$                   | Arsenwas-<br>serstoff  | Arsen                     | Arsen                       |                         |                        |

Sie ziehen aus diesem analogen Verhalten des Kupfer-Zink mit anderen, verdichteten Wasserstoff enthaltenden Körpern den Schluss, daß die reducirende Kraft des Zink-Kupferschwamms wohl zum größten Theil von dem durch das fein vertheilte Metall absorbirten Wasserstoff herrühren wird.

H. R. Parsons (1) hat eine den früheren Verwandtschaftstafeln ähnliche Oxydations- und Reductionstabelle construiert, aus welcher sich die gegenseitige Wirkung der meisten anorganischen Säuren zu erkennen giebt.

E. J. Mills und D. Wilson (2) haben die Einwirkung wasserfreier Oxyde, vorläufig *Wolframsäure*, *Kieselsäure* und *Titansäure auf Kaliumcarbonat* bei hohen Temperaturen näher studirt und aus den in Umsetzung getretenen Quantitäten, resp. aus der entwickelten Kohlensäure eine Gleichung über den chemischen Effect abzuleiten versucht.

C. W. Watts und Ch. A. Bell (3) haben eine neue Methode zur Darstellung besonders höherer *Metallchloride* angegeben. Dieselbe besteht darin, daß man Dämpfe von Kohlenstofftetrachlorid über die zur Rothgluth erhitzten Oxyde leitet.

: (1) Chem. News 33, 227. — (2) Chem. Soc. J. 33, 300; Chem. News 37, 240. — (3) Chem. Soc. J. 33, 442.

Versuche mit *Zinnsäure*, *Titansäure* und *Wolframsäure* angestellt, ergaben ein ganz befriedigendes Resultat. Die beiden ersteren wurden in Chloride, die letztere nur in Oxychlorid verwandelt. Auf Kieselsäure blieb dagegen der Vierfach-Chlor-kohlenstoff ohne Wirkung. Statt des theuren Kohlenstofftetra-chlorids kann man auch mit demselben Erfolg eine Mischung von Chlor und Kohlensäure, die man vorher über glühende Kohlen geleitet hat, verwenden.

#### Metalloide.

D. Tommasi (1) hat eine Abhandlung über die verschiedenen *allotropischen Zustände des Wasserstoffs* veröffentlicht, worin Er nachzuweisen sucht, daß man die verschiedenen Redactionswirkungen, welche der sogenannte nascirende Wasserstoff, oder der elektrolytische Wasserstoff, oder der im Palladium occludirte Wasserstoff hervorbringe, nicht auf substantiell verschiedene Modificationen des Wasserstoffs zurückzuführen brauche. Er hebt besonders hervor, daß die Hypothese, die energischere Wirkung des *Wasserstoffs im Statu nascendi* rühre davon her, daß die aus einer Verbindung abgeschiedenen Wasserstoffatome noch nicht zu Molekülen vereinigt seien, nicht in allen Fällen befriedige, daß sie namentlich das Factum unerklärt lasse, warum sich der auf verschiedene Weise dargestellte nascirende Wasserstoff auch verschieden verhalte. So könne z. B. nach Cloëz (2) der durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Aluminium, Eisen oder Zink entwickelte Wasserstoff sich mit in der Flüssigkeit suspendirt gehaltenem Schwefel verbinden, die Menge des gebildeten Schwefelwasserstoffs sei aber verschieden; Aluminium gebe am meisten, hierauf komme das Eisen, dann das Zink; so werde das Kaliumchlorat durch Zink und Schwefelsäure, nicht

(1) Monit. scientif. [8] 8, 829. — (2) JB. f. 1858, 78.



aber durch Natriumamalgam zu Chlortür reducirt; so entstehen aus der Dibrombarbitursäure, je nachdem man Zink und Säure, oder Schwefelwasserstoff, oder Jodwasserstoff, oder Natriumamalgam darauf einwirken lasse, vier verschiedene Umwandlungsproducte derselben. Wäre in der That die Wirkung des nascenten Wasserstoffs auf den atomistischen Zustand desselben zurückzuführen, so müßte er immer, gleichgültig woher er stammte, dieselben Erscheinungen hervorrufen. Er zeigt hierauf, wie man eine diesen Verhältnissen genügende Erklärung dadurch finde, wenn man annehme, die gewöhnlich dem Entstehungszustand des Wasserstoffs zugeschriebenen Reductionen beruhen darauf, daß noch gleichzeitig Wärmewirkungen stattfinden, welche dem entwickelten Wasserstoff eine größere oder geringere Anzahl von Calorien verleihen. Von den zahlreichen zur Unterstützung dieser Ansicht ausgeführten Experimenten und Bestimmungen mögen nur einige hier erwähnt werden. Die Bildungswärme des Kaliumchlorats beträgt 9760 cal; die des Chlorkaliums 104476 cal. Der Uebergang des Kaliumchlorats in Chlortür absorbiert daher 94716 cal. Der gewöhnliche Wasserstoff kann nun durch seine Verbindung mit den drei Atomen Sauerstoff, die dem Chlorat entzogen werden müssen, die nöthige Menge von Calorien nicht liefern, die Umwandlung findet daher nicht statt. Der aus Zink und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff bringt aber die Reduction zu Stande, weil sich die beim Lösen von Zink oder Zinkoxyd in Schwefelsäure entwickelte Wärme, welche ca. 37000 cal beträgt, addirt und somit jetzt genügend Calorien vorhanden sind, um die Reduction herbeizuführen. Ebenso findet die Reduction statt, wenn man Zink auf gleichzeitig vorhandenes Kupfersulfat, Quecksilbernitrat oder Bleiacetat, oder wenn man Eisen oder Zinn auf Kupfersulfat einwirken läßt, indem bei der Reaction der Metalle auf die Salze eine hinreichende Wärmemenge frei wird. Durch besondere Versuche weist Er noch nach, daß diese Reduction weder der galvanischen Kette Kupfer-Zink, noch dem Kupfer im Entstehungszustande, noch der Umwandlung dieses entstehenden Kupfers in gewöhnliches Kupfer zugeschrieben werden darf.

— Später hat Er (1) Seine Versuche auch noch auf andere chlo. Salze ausgedehnt und gefunden, daß auch in den wässrigen Lösungen der *Chlorate von Kupfer, Blei, Natrium und Baryum* durch Natriumamalgam keine Reduction zu Chlortür erfolge, daß dagegen Zink und Schwefelsäure eine vollständige, Zink allein eine theilweise Reduction herbeiführe. Beim *Kupferchlorat* wächst die durch Zink allein reducirte Menge mit Zunahme der Temperatur oder auch auf Zusatz von Kupfersulfat. Cadmium, Aluminium und Eisen wirken gleichfalls reducirend auf Kupferchlorat, Aluminium auch auf Bleichlorat. *Quecksilberchlorat* wird weder durch Natriumamalgam noch Zink, Zinn, Aluminium oder Kupfer zu Chlorid reducirt. Auch freie *Chlorsäure* wird von Natriumamalgam nicht reducirt, mit Zink allein betrug der reducirte Antheil nach 100 Stunden 14 Proc., mit Zink und Schwefelsäure wird sie vollständig reducirt.

A. R. Leeds (2) hat eine ausführliche, durch mehrere Nummern der Chemical News sich hindurchziehende Abhandlung über das *Ozon und die Atmosphäre* veröffentlicht. Nachdem Er zunächst Seine während eines Zeitraums von zwei Monaten durch zweimalige tägliche Bestimmungen erhaltenen Resultate und ihre Beziehungen zu anderen meteorologischen Erscheinungen mitgetheilt hat, geht Er zu einer genauen Prüfung der verschiedenen ozonometrischen Methoden über. Er weist hierbei durch genaue Versuche nach, daß der elektrische Funken allein keine Zersetzung des Jodkaliums herbeiführe, sondern daß das hier beobachtete Freiwerden von Jod auf eine Bildung von Ozon zurückzuführen sei. Die verschiedenen zur Nachweisung des Ozons dienenden Substanzen (Ozonoskope) theilt Er in fünf Classen: 1) solche, welche von der Zersetzung eines Metalljodids abhängen. Unter diesen ist das Jodkalium das empfindlichste; es hat nur den Uebelstand, daß die Wirkung des Ozons leicht weiter geht und wieder farbloses Jodat bildet. 2) Solche,

(1) Ber. 1878, 245 (Corresp.). — (2) Chem. News 38, 224, 235, 249, 257.

welche einen Stärkezusatz als Indicator erhalten haben. Hier empfiehlt Er eine Mischung von Jodcadmium und Stärkekleister. 3) Solche, welche auf der Umwandlung eines elektropositiven Elements in ein basisches Oxyd beruhen. Man weist das aus dem Jodkalium freigemachte Kalihydrat entweder durch Lackmus oder Alizarin oder Phenolphthalein nach. 4) Solche, welche auf der Oxydation eines Metalls oder einer Metallverbindung und dadurch veranlafster Färbung beruhen (Silber, Mangansulfat, Schwefelblei, Thalliumoxyd u. s. w.). 5) Solche, welche auf der Oxydation organischer Stoffe beruhen und dadurch eine auffallende Färbung veranlassen. Hierher gehört namentlich die Guajakinctur. Ferner giebt Er eine vergleichende Uebersicht über das Verhalten dieser verschiedenen Ozonoskope, namentlich auch anderen in der Atmosphäre enthaltenen Verbindungen, wie salpetrige Säure, schwefeliger Säure, Wasserstoffhyperoxyd gegenüber und theilt schliesslich noch Versuche mit, welche die Einwirkung des Ozons auf die färbenden Bestandtheile der Blumen näher feststellen sollen.

C. W. Kingzett (1) macht dazu die Bemerkung, dass Leeds bei Seinen Bestimmungen durch die Ozonoskope auch in den gewöhnlich begangenen Fehler verfallen sei, Ozon mit Wasserstoffhyperoxyd, welches letzteres viel reichlicher in der Atmosphäre vorhanden sei, zu verwechseln.

Nach Schöne (2) führt durch *Wasserstoffhyperoxyd* im flüssigen wie gasförmigen Zustand das Thalliumoxydul in ein braunes, in Wasser unlösliches Oxyd über. Die braune Färbung eines mit Thallium imprägnirten Ozonoskops kann daher nicht mehr als ein Beweis für die Anwesenheit von Ozon dienen, da nach Seinen früheren Versuchen das Wasserstoffhyperoxyd beständig in der Atmosphäre vorhanden ist.

G. Vulpius (3) äussert sich absprechend über einen von Gruner fabricirten sogenannten *Ozonentwickler*.

(1) Chem. News 33, 248. — (2) Bull. soc. chim. [2] 33, 538 (Corresp.). — (3) Arch. Pharm. [3] 11, 534.

M. Berthelot (1) hat Versuche über die *Beständigkeit des Ozons* angestellt, aus denen hervorgeht, daß die Geschwindigkeit der Zersetzung desselben um so größer ist, je reicher das Gas daran ist und wodurch sich auch die Schwierigkeit gewisse Grenzen zu überschreiten erklärt. Es besitzt ferner keinen Endpunkt der Dissociation, was mit Seiner endothermischen Bildung übereinstimmt.

Nach Jeremin (2) löst sich *Ozon* in beträchtlicher Menge in einer wässerigen Oxalsäurelösung auf und kann so beliebig lange aufbewahrt werden. Zum Desinficiren eignet sich die frisch bereitete Lösung weniger als die schon einige Zeit gestandene. Ferner soll sich gasförmiges Ozon besser bei Lichtzutritt als im Dunkeln aufbewahren lassen. Als einen von Ozon nicht angreifbaren Kitt empfiehlt Er eine Mischung von gepulvertem Bimsstein, Paraffin, Wachs und Colophonium; für Substanzen, welche Paraffin angreifen, eine aus Glycerin und Gelatine bereitete Composition.

Em. Schöne (3) hat Seine (4) ausführlichen Experimentaluntersuchungen über *Wasserstoffhyperoxyd* mitzutheilen begonnen. Ausser zahlreichen Literaturangaben und einer Zusammenstellung Seiner früheren Angaben finden sich darin viele neuen Thatsachen. Das zu Seinen Versuchen dienende Wasserstoffhyperoxyd wurde durch Zersetzung von frisch bereitetem Baryumhyperoxydhydrat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt; in 100 ccm Lösung waren gewöhnlich 1,2 bis 1,5 g  $H_2O_2$  enthalten; concentrirtere Lösungen wurden durch Verdunsten im Vacuum dargestellt. Die durch Baryt-, Strontian- oder Kalkwasser entstehenden Niederschläge haben die Zusammensetzung  $MO_2, 8H_2O$  (5). Die von Berthelot (6) dem Baryumhyperoxydhydrat beigelegte Formel  $BaO_2, 7H_2O$  rührt davon her, daß sich demselben leicht eine Verbindung  $BaO_2, H_2O_2$  beimengt. Beim Behandeln desselben mit Wasser nimmt letzteres nach

(1) Compt. rend. 98, 76; Ann. chim. phys. [5] 114, 861. — (2) Ber. 1878, 988 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 33, 586 (Corresp.). — (3) Ann. Chem. 119, 257. — (4) JB. f. 1874, 184. — (5) JB. f. 1873, 249. — (6) JB. f. 1877, 88.

einiger Zeit alkalische Reaction an, indem wahrscheinlich große Mengen Wasser eine Zersetzung in Wasserstoffhyperoxyd und Barythydrat herbeiführen können, ohne daß sie wieder in Wechselwirkung treten. Läßt man dasselbe längere Zeit unter Wasser stehen, so zersetzt es sich allmählich unter Sauerstoffentwicklung, indem wahrscheinlich die intermediäre Verbindung  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht. Dieses letztere bildet sich immer leicht in Krystallen, wenn das Baryumhyperoxyd mit überschüssigem Wasserstoffhyperoxyd, oder eine  $\text{H}_2\text{O}_2$  haltende Baryumsalzlösung mit Ammoniak versetzt wird. Man erhält besonders auf letzterem Wege deutlich ausgebildete mikroskopische Krystalle, welche dem monoklinen System angehören und gewöhnlich mannigfach gruppirte Säulen (Combination von  $\infty\text{P}$  und  $0\text{P}$ ) sind. Die Verbindung ist sehr unbeständig. Unterhalb  $0^\circ$  läßt sich die Durchsichtigkeit derselben einige Zeit erhalten, bei Zimmertemperatur werden sie sehr bald undurchsichtig und nehmen eine immer gelbere Farbe, wahrscheinlich in Folge der Bildung eines noch höheren Oxyds an, bis endlich Sauerstoff zu entweichen beginnt. Zwischen  $50$  und  $60^\circ$  geht dieser Zersetzungsproceß in wenigen Minuten vor sich. Auch mit Calcium- und Strontiumhyperoxyd vereinigt sich Wasserstoffhyperoxyd, nur sind diese Verbindungen noch leichter zersetzbar und daher kaum in reinem Zustand zu erhalten. Die Einwirkung des Baryumhyperoxyds auf Wasserstoffhyperoxyd setzt sich danach aus folgenden drei Reactionen zusammen :



In einer zweiten eben so ausführlichen Abhandlung bespricht Er (1) das Verhalten des Wasserstoffhyperoxyds gegen Alkalien. Er zeigt zunächst, daß beim Zusammenkommen der Lösungen von Natronhydrat und Wasserstoffhyperoxyd in äquivalenten Mengen und Abdampfen im Vacuum oder auf Zusatz von Alko-

(1) Ann. Chem. 193, 241.

bei der Ausscheidung von krystallisirtem *Natriumhyperoxydhydrat*  $\text{Na}_2\text{O}_2, 8\text{H}_2\text{O}$  (1) erfolgt. Im ersteren Falle (Abdampfen im Vacuum) erscheinen zuerst aus kleinen Kryställchen bestehende Efflorescenzen, welche wahrscheinlich einem Gemenge von  $\text{Na}_2\text{O}_2, 8\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}_2$  angehören. Beim schnellen Erhitzen schmelzen die Krystalle des Natriumhyperoxydhydrats unter schäumender Sauerstoffentwicklung und Rücklassung von Natronhydrat; beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäße erleiden sie eine ähnliche, nur allmählicher vor sich gehende Zersetzung und zerfließen, indem  $2\text{NaOH}, 7\text{H}_2\text{O}$  entsteht; beim Aufbewahren unter absolutem Alkohol scheinen sie sich besser zu conserviren. Mit überschüssigem Wasserstoffhyperoxyd im Vacuum abgedampft entsteht die Verbindung  $\text{Na}_2\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  in farblosen, ursprünglich durchsichtigen, aber schnell opak werdenden Krystallen, die sehr leicht in Wasser und Säuren, schwer in starkem Weingeist, gar nicht in absolutem Alkohol löslich sind; sie verwitern an der Luft und verlieren über Schwefelsäure  $4\text{H}_2\text{O}$ . Die Zersetzung der wasserfreien Verbindung beginnt erst gegen  $62^\circ$ , nimmt aber mit steigender Temperatur sehr rasch zu. An den Stellen, wo die Gasentwicklung am energischsten auftritt, bemerkt man eine intensive Färbung ins Orangegelbe, die möglicherweise der Bildung eines Tetraoxyds zuzuschreiben ist. *Kaliumhyperoxyd*. Beim Vermischen äquivalenter Mengen Kalihydrat und Wasserstoffhyperoxyd erhält man eine Lösung, die jedenfalls Kaliumhyperoxyd enthält; beim Abdampfen im Vacuum tritt jedoch eine Zersetzung in dem Sinne ein, daß Kaliumtetroxyd und Kalihydrat entstehen:



Beim Abdampfen mit überschüssigem Wasserstoffhyperoxyd beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung der festen Verbindung  $\text{K}_2\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}_2$ , welche außerordentlich unbeständig ist und sich bei allen Temperaturen von  $-10$  bis  $+50^\circ$  unter Gelbfärbung zersetzt und dabei unter Verlust von Sauerstoff in das oben-

(1) JB. f. 1861, 169; vgl. auch Fairley, JB. f. 1877, 241.

erwähnte Gemenge von Kaliumhyperoxyd und Kalihydrat übergeht. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß der Proceß sich in mehrere Phasen zerlegen läßt. Zuerst tritt eine molekulare Veränderung in dem Sinne ein, daß die beiden  $H_2O_2$ , welche als mit  $K_2O$  verbunden betrachtet werden müssen, ihren Sauerstoff zur Oxydation des Kaliumdioxyds zu Tetroxyd abgeben. Das hierbei gebildete Wasser wirkt aber sofort auf das gebildete Tetroxyd, dasselbe in Sauerstoff und Dioxyd zerlegend. Allein das letztere bleibt zumal bei der höheren Temperatur nicht unverändert, sondern zersetzt sich wieder in Tetroxyd und Monoxyd, das sich mit Wasser zu Hydrat verbindet. Bestätiglich weiterer theoretischer Schlußfolgerungen, sowie der Erklärung der bei der Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds mit Alkalien angenommenen sogenannten „Katalyse“ (1) muß auf das Original verwiesen werden.

Zu dieser Erklärung der sogenannten katalytischen Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds durch Alkalien macht E. Drechsel (2) die Bemerkung, daß aus diesem von Schöne angenommenen Kreisproceß hervorgehe, daß die geringste Menge Alkalihydrat hinreiche, um beliebig große Quantitäten von Wasserstoffhyperoxyd zu zersetzen. Da aber Wasser aus Glas stets Spuren von Alkali ausziehe, so liege darin der Grund, warum auch ganz reines Wasserstoffhyperoxyd sich allmählich zersetze. Und wie in diesem werde es sich auch in anderen Fällen verhalten, wo wir noch keine Vorstellung haben, warum die Zersetzung eines leicht veränderlichen Körpers erfolgt. Geringe Spuren einer Beimengung könnten genügen, um einen Kreisproceß einzuleiten, welcher schließlich die Zersetzung der gesamten Menge der Substanz herbeiführe.

Em. Schöne (3) hat ferner eine Reihe von Mittheilungen über das *atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd* gemacht und darin frühere (4) Resultate über die Abhängigkeit des Gehalts der

(1) Berzelius' JB. 1835, 15, 240. — (2) J. pr. Chem. [2] 116, 303. — (3) Ber. 1877, 482, 561, 874, 1028. — (4) JB. f. 1874, 184.

Luft an Wasserstoffhyperoxyd von Barometerstand und Windrichtung, über Jahres- und Tagesperiode desselben, über das im Regen, Schnee und anderen atmosphärischen Niederschlägen enthaltene Wasserstoffhyperoxyd vervollständigt. Aus der Gesammtheit Seiner Beobachtungen, auf die hier nur verwiesen werden kann, ergibt sich folgender Schluß. In den unseren Untersuchungen zugänglichen Schichten der Atmosphäre erscheint eine desto größere Menge dampfförmigen Wasserstoffhyperoxyds, je höher sowohl während des Tages als auch während des Jahres die Sonne sich über den Horizont erhebt und je weniger Hindernisse die Sonnenstrahlen auf ihrem Wege durch die Atmosphäre antreffen. Die in der atmosphärischen Luft gefundene Menge Hyperoxyd ist höchst gering. Im Laufe eines ganzen Beobachtungsjahrs sind in 600 k Regen und Schnee nur 110 mg  $H_2O_2$  auf 1 qm niedergefallen; in der Luft selbst ist die Menge Hyperoxyd noch geringer.

Auch S. Kern (1) hat Seine während einer viermonatlichen Beobachtungsdauer erlangten Resultate über das Vorkommen des *Wasserstoffhyperoxyds* im Regenwasser von St. Petersburg kurz mitgetheilt. Es geht daraus hervor, daß im Allgemeinen die von Polarwinden herrührenden Regen ärmer an Wasserstoffhyperoxyd sind, als die, welche südliche Winde mit sich bringen.

Nach S. Barilari (2) scheiden sich aus weingeistigen Lösungen von Schwefelammonium, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, *monokline Schwefelkrystalle* aus.

M. Berthelot (3) hat über die Bildung des *Wasserstoffhyperoxyds, des Ozons und der Ueberschwefelsäure* bei der Elektrolyse Mittheilung gemacht. Indem Er zunächst hervorhebt, daß bei der Berührung von trockenem ozonhaltigem Sauerstoff mit reinem oder angesäuertem Wasser eine directe Bildung von Wasserstoffhyperoxyd nicht stattfindet; daß ferner, wie schon

(1) Chem. News 37, 35. — (2) Gazz. chim. ital. 8, 178; Ber. 1878, 1385 (Corresp.). — (3) Compt. rend. 86, 71; Ann. chim. phys. [5] 14, 354; Chem. Centr. 1878, 153.



C. Hoffmann (1) fand, das bei der Elektrolyse gebildete Ozon nur einen kleinen Bruchtheil des in der verdünnten Schwefelsäure enthaltenen activen Sauerstoffs ausmache, eine Spaltung des gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon und Antozon und eine Vereinigung des letzteren mit Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd daher auch nicht anzunehmen sei; daß endlich die von Meidinger (2) bei einer gewissen Concentration der Schwefelsäure beobachtete Abnahme des Sauerstoffvolums gegenüber dem Wasserstoffvolumen sich nach einiger Zeit wieder ausgleiche — kommt er zu dem Schlufs, daß diese oxydirende Substanz, welche sich überdiß nur bei der Elektrolyse schwefelsäurehaltiger Lösungen bilde, auch in ihren Reactionen von dem Wasserstoffhyperoxyd abweiche, gewöhnlich aus Ueberschwefelsäure bestehen werde und daß Wasserstoffhyperoxyd nur bei einer Schwefelsäure gleichzeitig auftrete, welche weniger als 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  enthalte. Der Uebergang von Ozon in Wasserstoffhyperoxyd und von diesem in Ueberschwefelsäure documentirt sich durch einen successiven Energieverlust

1) Ozon kann wenn auch nicht direct, so doch mittelst ozonisirten Aethers in Wasserstoffhyperoxyd verwandelt werden. Die hierbei auftretende Wärmeentwicklung ist  $+ 3,7$  cal für  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ . 2) Das Wasserstoffhyperoxyd kann durch concentrirte Schwefelsäure, wenn jede Temperaturerhöhung vermieden wird, in Ueberschwefelsäure verwandelt werden. Berücksichtigt man daß die Bildung derselben nur mit dem Hydrat  $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  und nicht mit dem Hydrat  $\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  stattfindet, so scheint es, als ob die entwickelte Wärme geringer ist, als diejenige, welche dem Uebergang des ersten Hydrats in das zweite entspricht, d. h. geringer als 1,5 cal. 3) Die Ueberschwefelsäure ihrerseits entwickelt nach und nach in der Kälte ihren gesammten Sauerstoff im gewöhnlichen Zustand, ohne einen Endpunkt der Dissociation zu zeigen, was gleichfalls den mit Wärmeentwicklung verbundenen Reactionen eigenthümlich ist. Die Summe

(1) JB. f. 1867, 180. — (2) JB. f. 1858, 282.

der bei dieser Reihe von directen Umwandlungen verlorenen Energiien beträgt 14,8 cal, welche bei der umgekehrten Bildung von Ozon aus gewöhnlichem Sauerstoff absorbirt werden und welche daher die Beihülfe einer fremden chemischen oder elektrischen Energie verlangen.

M. Berthelot (1) hat durch Einwirkung des elektrischen Stroms von starker Spannung auf ein Gemenge gleicher Vol. trockener schwefliger Säure und Sauerstoff ein neues Oxyd des Schwefels, das *Ueberschwefelsäureanhydrid*  $S_2O_7$  dargestellt. Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich unter den gleichen Umständen weder mit Sauerstoff, noch mit Ozon. In Lösung erhält man es bei der Elektrolyse concentrirter Lösungen von Schwefelsäure; ein Umstand, wodurch es bis dahin theils mit Wasserstoffhyperoxyd, theils mit jener imaginären Substanz, welche man Antozon genannt hat, verwechselt worden ist. Es bildet sich ferner, wenn man vorsichtig eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd mit einer nicht mehr als 1 Aeq. Wasser enthaltenden Schwefelsäure mischt, sowie wahrscheinlich auch bei verschiedenen anderen Processen, wo concentrirte Schwefelsäure gleichzeitig mit alkalischen oder metallischen Hyperoxyden zugegen ist. Rein stellt es durchsichtige breite, oft centimeterlange biegsame Nadeln dar, welche große Aehnlichkeit mit dem Schwefelsäureanhydrid besitzen, manchmal läßt es sich auch nur in flüssigen Tropfen, welche undeutlich krystallinisch erstarren, erhalten. Es besitzt eine beträchtliche Dampfspannung, welche bei 10° mehrere cm beträgt. Die Verbindung läßt sich bei einer dem Gefrierpunkt naheliegenden Temperatur mehrere Tage unverändert aufbewahren, nach einiger Zeit zersetzt sie sich jedoch. Sehr rasch geschieht dies in der wässerigen Lösung; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist zwar beständiger, doch findet auch hier allmählich eine Entwicklung von Sauerstoff statt. Beim Erhitzen zerlegt sie sich sogleich in Schwefelsäureanhydrid und

(1) Compt. rend. 33, 20; Ann. chim. phys. [5] 14, 345; Chem. Centr. 1878, 89; im Ausg. J. pr. Chem. [2] 17, 48.

Sauerstoff. An der Luft verbreitet sie weißse Dämpfe und zerfällt nach und nach zu Schwefelsäurehydrat. Mit Barytwasser wird sie zum Theil zersetzt, es entwickelt sich Sauerstoff und es scheidet sich Baryumsulfat ab, ein anderer Theil bildet in Wasser löslichen Uberschwefels. Baryt, der sich jedoch auch wieder sehr rasch in Sauerstoff und Baryumsulfat zerlegt und daher nicht rein erhalten werden kann. Mit schwefliger Säure wird sie in Schwefelsäure übergeführt, während die Lösung in viel concentrirter Schwefelsäure mit schwefliger Säure außerdem noch eine bemerkenswerthe Menge von Unterschwefelsäure liefert. In einer zweiten Mittheilung zeigt Er (1), daß die *Uberschwefelsäure* auch direct aus Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff unter dem Einfluß des elektrischen Stroms entstehen kann, daß aber sowohl bei der schwefligen Säure wie bei der Schwefelsäure ein großer Ueberschuß von Sauerstoff nöthig ist, um gute Ausbeute zu erhalten. Bezüglich einiger allgemeinen Bemerkungen über die Wirkungen des elektrischen Stroms auf binäre Verbindungen und über den Parallelismus dieser Wirkung mit der der Wärme und des Lichts auf dieselben Körper muß auf die Abhandlung verwiesen werden.

E. J. Bevan (2) hat einige Angaben über *di- und trithionsaure Salze* gemacht. *Thalliumtrithionat*  $Tl_2S_3O_6$  scheidet sich beim Verdunsten einer Lösung von Thalliumcarbonat in Trithionsäure (3) in farblosen nadelförmigen, mit dem Kaliumsalz isomorphen Krystallen aus. Es zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen und ist daher nur schwierig frei von Sulfat zu erhalten. *Dithionsaures Vanadintetroxyd* (hypovanadic dithionate) bildet sich, wenn das beim Fällen von unterschwefels. Baryt mit der nöthigen Menge von schwefels. Vanadintetroxyd erhaltene blaue Filtrat im Vacuum verdunstet wird. Es scheiden sich Krystalle aus, die jedoch stets etwas Sulfat beigemengt enthalten. *Dithionsaures Anilin*

(1) Compt. rend. 86, 277; Ann. chim. phys. [5] 14, 363; Chem. Centr. 1878, 201. — (2) Chem. News 28, 294. — (3) Durch Zersetzen des Kaliumsalzes mit Weinsäure zu erhalten.

$(C_6H_5NH_2)_2, H_2S_2O_6$  kann in schönen langen Nadeln bei der doppelten Zersetzung von Anilinsulfat mit Baryumdithionat erhalten werden. Es ist eine verhältnißmäßig beständige Verbindung und löst sich ohne Zersetzung in Wasser und Alkohol auf. 100 Th.  $H_2O$  von  $16^\circ$  lösen 7,89 Thl. Salz.

M. W. Spring (1) hat in einer ausführlichen Untersuchung nachgewiesen, daß die Pentathionsäure nicht existirt und daß bei den Reactionen, durch welche Wackenroder (2) und Fordos und Gelis (3) dieselbe erhalten zu haben glaubten, stets Tetrathionsäure auftritt und daß auch die analytischen Resultate der genannten Forscher besser mit dieser Annahme harmoniren. Er zeigt ferner, daß der Unterschied, welchen Wackenroder zwischen dem pentathionsauren und tetrathionsauren Baryt aufgefunden zu haben glaubte, nämlich daß die Lösung des letzteren durch Alkohol fällbar sei, die des ersteren dagegen nicht, in Wirklichkeit nicht zutreffe, indem das von ihm nach Wackenroder's Vorschrift bereitete sogenannte Baryumpentathionat gleichfalls durch Alkohol fällbar sei und daß auch das von Kefslers (4) erwähnte verschiedene Verhalten der beiden Säuren gegen Ammoniak und Schwefelwasserstoff oder salpeters. Silber (Pentathionsäure mit Ammoniak behandelt gäbe mit Schwefelwasserstoff eine Abscheidung von Schwefel und mit salpeters. Silber sogleich eine Fällung von Silbersulfid, Tetrathionsäure dagegen nicht) darin seinen Grund habe, je nachdem man die freie Tetrathionsäure oder das Baryumsalz derselben der Untersuchung unterwerfe. Auch einen dritten Punkt, welcher als ein Beweis für die Existenz der Pentathionsäure gegolten hatte, daß ihre Salze beinahe immer Schwefel abscheiden, weiß Er zu widerlegen. Er findet nämlich, daß der für Schwefel gehaltene Niederschlag nur zur Hälfte aus Schwefel, zur andern Hälfte aber aus Baryumsulfat mit wenig Baryumsulfid besteht, daher eben so gut von der Zersetzung des Tetrathionats her-

(1) Bull. de l'Académie royale de Belgique [2] 45, Nr. 5, Mai 1878. —

(2) JB. f. 1847 u. 1848, 374. — (3) Ebendas. — (4) Ebendas.

rühren kann. Was die Bildungsweise der Tetrathionsäure aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff anbelangt, so kommt Er zu dem Schluß, daß dieselbe ihre Entstehung der Oxydation der bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefel zuerst gebildeten unterschwefligen Säure durch die überschüssig vorhandene schweflige Säure verdankt, wie dies folgende Gleichungen ausdrücken :

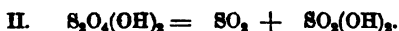
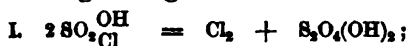


Er beweist die Richtigkeit dieser Gleichungen dadurch, daß es in der That möglich ist, durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelblumen Tetrathionsäure zu erhalten, sowie auch dadurch, daß die nach der zweiten Gleichung sich gleichzeitig bildende hydroschweflige Säure sich wirklich durch die starke Entfärbung von Indigolösung nachweisen läßt.

H. Beckurts und R. Otto (1) haben in der seit einiger Zeit in den Handel kommenden krystallisirten rauchenden Schwefelsäure ein bequemes Mittel zur Darstellung (2) des *Sulfuryloxychlorids* (*Schwefelsäuremonochlorhydrin*)  $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$  gefunden. Man braucht nur die durch Erwärmen verflüssigte Säure mit trockenem Salzsäuregas zu sättigen und hernach das unter beträchtlicher Temperaturerhöhung entstandene Chlorhydrin abzudestilliren, wobei es in fast theoretischer Menge als eine zwischen 149 und 151° (150,7 bis 152,7 corr.) siedende (3) Flüssigkeit übergeht. Bezüglich der von Behrend (4) benutzten Darstellungsweise des Sulfurylchlorids  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , fanden Sie, daß selbst bei sehr langem Erhitzen auf 170 bis 180° ein nicht unbe-

(1) Ber. 1878, 2058. — (2) Vgl. A. W. Williamson, JB. f. 1854, 307; R. Williamson, JB. f. 1857, 440; Baumstark, JB. f. 1869, 288; St. Williams, JB. f. 1869, 207; Michaëlis, Gmelin-Kraut's Handb. der Chemie, II, Abth. 2, 406; Dewar u. Cranston, JB. f. 1869, 208; M. Müller, JB. f. 1878, 207. — (3) Nach Williamson liegt der Siedepunkt gegen 145°; nach Michaëlis bei 158,4 (corr.); nach Clausnitzer in der S. 207 citirten Abhandlung übereinstimmend bei 150 bis 151° u. 736 mm Bar. — (4) JB. f. 1875, 162 und f. 1877, 210.

trächtlicher Theil des Chlorhydrins unzersetzt bleibt und daß Chlor und Schwefligsäureanhydrid auftreten. Da das Sulfurylchlorid selbst beim Erhitzen bis auf 250° keine Dissociation erleidet, so muß die Umwandlung in das Sulfurylchlorid wahrscheinlich in der Art stattfinden, daß sich das Chlorhydrin zunächst in Chlor und Unterschwefelsäure zerlegt, welche letztere dann in schweflige Säure und Schwefelsäurehydrat zerfällt, wie die folgenden Gleichungen zeigen :



Durch Vereinigung von  $\text{SO}_2$  mit  $\text{Cl}_2$  findet dann die Bildung von Sulfurylchlorid statt.

Fr. Clausnitzer (1) hat das schon von Rose (2) durch Behandlung von Selenchlorid mit Schwefelsäureanhydrid erhaltene *Schwefelselenoxytetrachlorid*  $\text{ClSO}_2\text{-O-SeCl}_2$  auch durch Einwirkung von Sulfuryloxychlorid  $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$  auf Selen-tetrachlorid dargestellt. Beim Erkalten erstarrt die in der Wärme gelbe bis rothbraune Lösung zu einem aus feinen weißen, meist radialfaserig gruppirten Nadelchen bestehenden Krystallkuchen; die Verbindung ähnelt im Aeußern der analogen Schwefelverbindung, zerfließt ebenso rasch an feuchter Luft wie diese, zersetzt sich aber bei Luftabschluß nicht von selbst und erleidet auch keine Zersetzung durch Erwärmen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 165°, ihr Siedepunkt bei 183°; concentrirte Schwefelsäure wirkt kaum zersetzend ein; die Dampfdichte bei 209° ist gleich 3,362 anstatt der berechneten 10,426, es findet somit Dissociation statt, wahrscheinlich nach der Gleichung :



In einer zweiten Mittheilung erwähnt Er (3) noch einiger weiteren Bildungsweisen des Schwefelselenoxytetrachlorids. Es entsteht bei der Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf Selen-tetrachlorid  $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2 + \text{SeCl}_4 = \text{SO}_2\text{SeCl}_4 + \text{SO}_4\text{H}_2$ ; beim Erwärmen

(1) Ber. 1878, 2007. — (2) Berzelius' JB. f. 1840, 119, 204. — (3) Ber. 1878, 2009.

von Schwefelsäure mit Selentetrachlorid:  $2\text{SO}_4\text{H}_2 + 3\text{SeCl}_4 = \text{SeO}_2 + 2\text{SO}_2\text{SeCl}_4 + 4\text{HCl}$ ; beim Erwärmen von Pyrosulfurylchlorid mit Selentetrachlorid:  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 + \text{SeCl}_4 = \text{SO}_2\text{SeCl}_4 + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ . Sulfurylchlorid und Selenoxychlorid wirken zwar in der Kälte nicht aufeinander ein, sie vermischen sich zur grüngelben Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit würfelförmliche Kryställchen von Selenchlorid abscheiden; wird aber das Flüssigkeitsgemenge einige Stunden auf 170 bis 180° erhitzt, so wird die Masse krystallinisch fest, indem die Doppelverbindung entstanden ist:  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{SeOCl}_2 = \text{SO}_2\text{SeCl}_4$ . Auch Sulfuryloxychlorid und Selenoxychlorid, sogar Sulfuryloxychlorid und Selenigsäureanhydrid setzen sich beim Erwärmen um in Schwefelselenoxytetrachlorid und Schwefelsäure.

Versuche Derselben (1), durch *Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf die Chloride des Titans, Antimons, Zinns und Siliciums* zu analogen Doppelverbindungen zu gelangen, hatten nur beim Titantetrachlorid Erfolg. Läßt man zu diesem tropfenweise Sulfuryloxychlorid fließen, so erzeugt jeder Tropfen eine gelbe zu Boden fallende Haut und etwas Salzsäure entweicht. Beim Erwärmen im Wasserbad entweicht reichlich Salzsäure und im Rückstand bleibt *Schwefeltitanoxytetrachlorid* als trockenes gelbes amorphes Pulver, das an feuchter Luft theilweise zerfließt, bei Luftabschluß sich aber lange Zeit unzersetzt aufbewahren läßt.

In einer vierten Abhandlung berichtet Derselbe (2) über mislungene Versuche, *Sulfuryloxybromid* und *Schwefeloxytetrabromid* darzustellen. Läßt man Bromwasserstoff über wasserfreie Schwefelsäure bei niederer Temperatur streichen, so löst sie sich allmählich auf, indem Brom, Bromwasserstoff und schweflige Säure entweichen; auch bei der Einwirkung von Phosphor-pentabromid auf Schwefelsäure wird hauptsächlich  $\text{BrH}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und Bromschwefel gebildet. In gleich negativem Sinne verlief der Versuch, Schwefeloxytetrabromid durch Einwirkung

(1) Ber. 1878, 2011. — (2) Ber. 1878, 2012.

von einer Lösung von 1 Atomgew. S in 4 Atomgew. Br auf 1 Mol. Schwefelsäureanhydrid zu erhalten.

Isambert (1) schließt aus dem genaueren Studium der Dissociation der höheren *Chloride des Schwefels*, daß dieselben im freien Zustand nicht existiren, sondern daß nur das Chlortür  $S_2Cl_2$  besteht, in welchem sich beträchtliche Mengen von Chlor bei niedrigerer Temperatur auflösen.

J. B. Hannay (2) hat die Einwirkung des *Broms auf Schwefel* näher untersucht. Werden Schwefelblumen mit Brom behandelt, so bleiben etwa 0,08 Proc. ungelöst, welche dem prismatischen Schwefel angehören und auch beim Lösen der Schwefelblumen in Schwefelkohlenstoff zurückbleiben; gepulverter Stangenschwefel wird dagegen vollständig gelöst. Er hat hierauf die über der Mischung  $SBr$  befindlichen Dämpfe spectrokopisch untersucht und gefunden, daß dieselben selbst bei  $0^\circ$  noch das charakteristische Absorptionsspectrum des Broms zeigten; wird jedoch mehr Schwefel hinzugesetzt, so verschwindet dasselbe allmählich. In dieser Art hat Er mit verschiedenen Mischungen den Temperaturgrad bestimmt, bei welchem in einer 0,5 m langen Schicht das Spectrum aufhörte sichtbar zu sein. Er fand diesen Punkt für  $S_2Br$  bei  $+42^\circ$ ,  $S_3Br$  bei  $+33^\circ$ ,  $S_4Br$  bei  $+25^\circ$ , für  $S_4Br$  bei  $+13^\circ$ ,  $SBr$  bei  $+3^\circ$ ,  $S_2Br$  bei  $-7^\circ$ ,  $SBr$  bei  $-18^\circ$  noch sichtbar. Bei der Destillation einer größeren Menge fängt das Sieden bei  $72^\circ$  an und steigt ohne jeden Aufenthalt bis zu dem Siedepunkt des Schwefels, so daß sich hieraus das Vorhandensein einer bestimmten Verbindung nicht ergibt. Wird Schwefel und Brom in dem richtigen Verhältnisse gemischt, so steigt die Temperatur um etwa  $20^\circ$ ; Er glaubt jedoch diese Wärmeentwicklung zum Theil der Umwandlung des krystallisirten Schwefels in die plastische Modification zuschreiben zu dürfen, da in der That beim Zusammentreffen von Brom mit dem plastischen Schwefel eine raschere Lösung und

(1) Compt. rend. 66, 664. — (2) Chem. Soc. J. 33, 284; Chem. News 37, 212.



geringere Wärmeentwicklung eintritt. Er hat ferner das spec. Gewicht von verschiedenen Brom-Schwefelmischungen bestimmt,  $S_2Br = 2,293$ ;  $S_3Br = 2,625$ ;  $SBr = 2,628$ ;  $SBr_2 = 2,820$ ;  $SBr_3 = 2,880$ ;  $SBr_4 = 2,905$ . Die größte Contraction findet darnach statt bei  $SBr_3$ . Eine Bestimmung des Erstarrungspunktes ergab, daß die Gemische nur zähflüssig, aber nicht fest werden, sogar bei Temperaturen, bei welchen Brom gefriert. Auch die Bestimmung der Dampfdichte sowie ein Versuch, durch Dartüberleiten von Luft eine Verbindung von constanter Zusammensetzung zu erhalten, führte zu keinem Resultat. Wird eine kleine Menge Arsen in  $SBr_3$  gelöst und auf  $-18^\circ$  abgekühlt, so scheiden sich dunkelrothe Krystalle einer Verbindung  $AsS_2Br_3$  aus, in welchen Er eine molekulare Verbindung von  $SBr_3$  mit  $AsSBr$  vermuthet. Aus diesen Untersuchungen zieht Er den Schluß, daß die Wirkung irgend einer Quantität Brom auf irgend eine Quantität Schwefel nicht in multiplen Proportionen vor sich geht, sondern eine Wirkung auf die gesammte Masse ist, daß jedoch, wenn bei niederen Temperaturen der Körper  $SBr_3$  mit einem anderen zusammentrifft, mit welchem er eine molekulare Verbindung einzugehen vermag, eine solche in multiplen Proportionen erfolgt. — P. Muir (1) bemerkt dazu, daß Er nach eigenen Versuchen bei  $200^\circ$  einen constanteren Siedepunkt beobachtet habe, was für die Existenz einer Verbindung  $SBr$  spreche. In einer späteren Notiz giebt Hannay (2) an, daß bei  $15^\circ$  eine vollständige Dissociation des Bromschwefels eintrete und daß das Zurückgehaltenwerden von Brom bei höherer Temperatur von dem Uebergang des Schwefels in den zähen Zustand herrühre.

E. Berglund (3) theilt weitere Untersuchungen über die *Amidosulfonsäure und deren Salze* (4) mit. Außer der Zersetzung des basischen Baryumsalzes der Imidosulfonsäure durch Schwefelsäure läßt sich dieselbe auch durch Zersetzung des

(1) Chem. News 37, 212. — (2) Ebendas. 38, 240. — (3) Bull. soc. chim. [2] 20, 422. — (4) JB. f. 1876, 179.

gelblich-berimidossulfonsauren Baryts  $N_2Hg(SO_3)_2Ba_2$  (1) durch verdünnte Schwefelsäure erhalten. Aus dem nach dem Ueberfälligen mit Barytwasser zunächst resultirenden Baryumsalz stellt man das Silbersalz dar und isolirt daraus die freie Säure durch Schwefelwasserstoff. Beim Eindampfen der Lösung über Schwefelsäure erhält man sie in schönen grossen durchsichtigen, wahrnehmlich klinorhombischen Krystallen, die wasserfrei und luftbeständig sind, sich ziemlich leicht in Wasser, weniger in Alkohol lösen. Längere Zeit mit Wasser gekocht bildet sich Ammoniumsulfat, eine Reaction, die man durch die Gegenwart von Salzsäure beschleunigen und durch den Zusatz von etwas Kaliumcyanat oder Salpetersäure selbst in der Kälte zu einer augenblicklichen machen kann. Sie ist eine starke Säure von stark saurem Geschmack, löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung und Bildung entsprechender Salze. Die Amidosulfonate sind alle löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol; sie krystallisiren meistens gut und lassen sich in wässriger Lösung bis zur Zersetzung bis zum Kochen erhitzen. Die Salze mit Krystallwasser verlieren dasselbe bei  $100^\circ$  und gehen gleichzeitig in Anhydride über, etwas beständiger zeigen sich die wasserfreien Salze bei höherer Temperatur. Das Baryumsalz kann bis auf  $100^\circ$  ohne Veränderung erhitzt werden; die Alkalisalze verlieren bei  $100$  bis  $170^\circ$  Ammoniak und gehen in Salze der Imidosulfonsäure über. Dargestellt und untersucht sind folgende: *Kaliumsalz*  $NH_2SO_3K$ , rhombische Tafeln. *Natriumsalz*  $NH_2SO_3Na$ , nadelartig gruppirte Nadeln. *Lithiumsalz*  $NH_2SO_3Li$ , lange nadelartige Nadeln. *Ammoniumsalz*  $NH_2SO_3NH_4$ , grosse zerklüftete Tafeln; schmilzt bei  $125^\circ$  ohne Zersetzung. *Thalliumsalz*  $NH_2SO_3Tl$ , lange glänzende Prismen. *Silbersalz*  $NH_2SO_3Ag$ , lange am Licht unveränderliche Prismen; es gebraucht man mit Wasser von  $19^\circ$  zur Lösung und ist von allen das schwerlöslichste Salz. *Baryumsalz*  $(NH_2SO_3)_2Ba$ , schöne lange Prismen, welche sich in 3 Thl. Wasser lösen. *Strontiumsalz*

(1) JB. f. 1876, 178.

$(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2\text{Sr} + 4 \text{H}_2\text{O}$ , grofse gut ausgebildete Prismen. *Calciumsalz*  $(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2\text{Ca} + 4 \text{H}_2\text{O}$ , dünne sehr lösliche Blättchen. *Bleisalz*  $(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ , kleine strahlenförmig gruppirte Nadeln; es ist das leicht löslichste Salz. *Nickelsalz*  $(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2\text{Ni} + 3 \text{H}_2\text{O}$ , smaragdgrüne warzenförmig gruppirte Nadeln. *Kobaltsalz*  $(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2\text{Co} + 3 \text{H}_2\text{O}$ , rothe strahlig gruppirte Nadeln. *Mangansalz*  $(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2\text{Mn} + 3 \text{H}_2\text{O}$ , sehr lösliche rosenrothe krystallinische Masse. *Zinksalz*  $(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2\text{Zn} + 4 \text{H}_2\text{O}$ , strahlig krystallinische Masse. *Cadmiumsals*  $(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2\text{Cd} + 5 \text{H}_2\text{O}$ , mikroskopische, sehr lösliche Tafeln. *Kupfersalz*  $(\text{NH}_4\text{SO}_4)_2\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , lange ultramarinblaue Tafeln oder Nadeln. Die Salze des Magnesiums, Aluminiums und Urans sind sehr löslich; das Eisenoxydsalz zersetzt sich beim Abdampfen in basisches Salz und freie Säure.

Ch. A. Cameron und E. W. Davy (1) kommen durch Versuche über die Wirkung der Wärme auf *Ammoniumselenat* zu dem Schluß, daß zunächst unter Ammoniakentwicklung saures Selenat gebildet wird und daß dieses Salz bei weiterem Erwärmen zerfällt in Selen, Selenigsäureanhydrid, Wasser und Stickstoff.

A. Senier und A. J. G. Low (2) haben vergebens versucht, von dem *Chlor* ein Absorptionsspectrum zu erhalten. Weder gasförmiges Chlor in einer Schicht von 9 Fuß, noch flüssiges Chlor in einer Dicke von 1,5 Zoll liefsen aufer der durch die gelbe Farbe verursachten Lichtabsorption ein Spectrum erkennen. Zur Darstellung von *flüssigem Chlor* bringen sie möglichst trockenes Chlorhydrat in eine Röhre, schmelzen dieselbe zu und erhitzen das Ganze in einem Wasserbad auf 40 bis 60°. Nach Verfluß von 10 Min. sind die Krystalle vollständig zersetzt und das flüssige Chlor erscheint als eine tiefgelb gefärbte ölige Flüssigkeit unter dem chlorhaltigen Wasser.

L. L. de Koninck (3) empfiehlt zur Erzielung eines con-

(1) Chem. News 33, 188. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 7, 729. —

(3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 181.

tinuirlichen *Chlorgasstromes* den Kipp'schen Gasentwicklungsapparat, der mit groben Stücken Braunstein und verdünnter Salzsäure beschickt, fast bis zur Tubulatur in ein großes Wasserbad gestellt wird.

E. Holdermann (1) berichtet über eine *mit Phosphorsäure verunreinigte Salzsäure*.

C. Hensgen (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die Einwirkung von gasförmiger *Salzsäure auf Sulfate* fortgesetzt. Das *wasserfreie schwefels. Eisenoxydul*  $\text{FeSO}_4$  verhält sich, wie schon Kane (4) beobachtete, bei gewöhnlicher Temperatur indifferent gegen Salzsäuregas. Beim Erhitzen tritt jedoch Zersetzung ein, es färbt sich gelb und an den kälteren Theilen des Rohrs scheidet sich ein brauner Anflug ab. Die Wirkung der Salzsäure scheint jedoch nur eine secundäre zu sein, da die Temperatur so hoch gesteigert werden muß, daß das Sulfat für sich allein schon eine Zersetzung erleidet. Es bilden sich unter dem Einfluß der Temperatur die gewöhnlichen Zersetzungsproducte des Eisenvitriols, Eisenoxyd, Schwefelsäure- und Schwefligsäureanhydrid. Die beiden letzteren werden durch den Salzsäurestrom entfernt, während das erstere in Eisenchlorid übergeführt wird. Das *krystallisirte Salz*  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  verhält sich ganz anders. Leitet man in eine concentrirte Lösung desselben in gewöhnlicher Salzsäure einen Strom von Chlorwasserstoff, so findet beträchtliche Absorption statt und nach vollständiger Sättigung scheiden sich ein in feinen hellgrünen Nadeln krystallisirendes Salz, bei weiterer Concentration auch noch wohlausgebildete Tafeln eines anderen Salzes ab. Die nadelförmigen Krystalle enthalten 34,46 Proc. Cl, 42,94 Proc. Fe und 22,42 Proc.  $\text{H}_2\text{O}$ , welche der Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (?) und nicht, wie Hensgen berechnet,  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  entsprechen. Die tafelförmigen Krystalle bestehen aus  $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

In einer zweiten Abhandlung theilt Derselbe (5) Seine

(1) Arch. Pharm. [3] 113, 100. — (2) Ber. 1878, 1775. — (3) JB. f. 1877, 211. — (4) Ann. Chem. Pharm. 113, 1. — (5) Ber. 1878, 1778.

bei der *Einwirkung von Salzsäure auf einige Doppelsulfate* erhaltenen Resultate mit. Die schön blaue Farbe der Krystalle von *Kaliumkupfersulfat*  $K_2Cu(SO_4)_2, 6 H_2O$  geht bei Zutritt der Salzsäure zuerst in eine grünliche über und nach einiger Zeit entstehen strahlenförmig sich vergrößernde Flecken eines lebhaft roth gefärbten Körpers, der jedoch durch das Schmelzen der Krystalle in der entstandenen Flüssigkeit wieder verschwindet, bis zuletzt eine breiförmige krystallinische grüne Masse übrig bleibt. Dieselbe besteht aus wasserhaltigem Kaliumkupferchlorid  $CuK_2Cl_4, 2 H_2O$ ; beim Verweilen im Exsiccator verliert sie Wasser und geht in eine braunrothe wasserärmere Verbindung des Doppelchlorids über. Die zu Anfang der Reaction auftretenden rothen Flecken können auch nur auf die Bildung derartiger wasserarmer Doppelchloride zurückgeführt werden. Die concentrirte Lösung von *Kaliumeisenalaun*  $K_2Fe_2(SO_4)_4, 24 H_2O$  scheidet mit zunehmender Sättigung ein gelbrothes Krystallpulver von der Farbe des Kaliumdichromats aus. Es besteht aus  $Fe_2Cl_6, 4 KCl + 2 H_2O$ . Aehnlich verhält sich auch das *Ammoniumeisenoxydulsulfat*  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2, 6 H_2O$ . Es oxydirt sich beim Einleiten von Salzsäure sehr rasch und scheidet ein gelbes, immer röther sich färbendes Krystallpulver  $Fe_2Cl_6, 4 NH_4Cl, 2 H_2O$  aus.

Auch J. W. Thomas (1) hat die Einwirkung der *Salzsäure auf eine große Anzahl von Metallsalzen* näher untersucht, indem Er entweder die Salze im trockenen Zustande in über Quecksilber abgesperrten Chlorwasserstoff brachte, oder einen trockenen Salzsäurestrom über die in einer Glasröhre befindlichen Salze leitete, oder die wässerigen Lösungen der Salze mit concentrirter Salzsäure versetzte und die im Wasserbad oder im Vacuum übergelenden Destillate untersuchte. Er fand hierbei, daß die Nitrate des Kaliums, Ammoniums und Natriums, die Oxalate der Alkalien, des Baryums und Blei's, die Tartrate der Alkalien sowie Brechweinstein, die neutralen Citrate der

(1) Chem. Soc. J. 33, 367; Chem. News 33, 246.

Alkalien und des Bleis, Ammoniak und Kalialaun, Ferrocyan-  
kalium, im wasserhaltigen Zustande die Salzsäure sehr rasch ab-  
sorbiren, die entwässerten Alaune, sowie das Ferricyan-  
kalium dagegen keine Einwirkung ausüben; daß beim Darüberleiten  
von Salzsäure über die Nitrate der Alkalien, des Cadmiums,  
Bleis, Kupfers, Kobalts, Magnesiums, Mangans, Nickels, Queck-  
silbers, Silbers, Urans und Zinks oft heftige Einwirkung meist  
unter Entwicklung rother Dämpfe stattfindet, daß dagegen die  
Nitrate der Erdalkalien keine, das Lithiumnitrat nur eine geringe  
Einwirkung erkennen lassen. Kaliumchromat und -dichromat  
werden unter Reduction der Chromsäure angegriffen, geschmol-  
zener Borax bleibt unverändert. Neutrales Kaliumcitrat wird  
unter Bildung von Monokaliumcitrat, citrons. Blei auch unter  
Zersetzung der Citronensäure angegriffen. Metantimons. Kali  
liefert Antimonchlorid, Brechweinstein ebenfalls; unterchlorige.  
Natron, saures schwefl. Natron, unterschwefl. Natron, Ferro-  
cyan- und übermangans. Kali, molybdäns. Ammoniak werden  
gleichfalls unter vollständiger Zersetzung verändert; die neutra-  
len Alkalisulfate werden in saure Salze übergeführt.

H. Köhler (1) hat die Einwirkung trockener *Salzsäure*  
auf einige ätherisch-schwefelsaure Salze untersucht. Bei gewöhn-  
licher Temperatur findet keine Zersetzung statt; das Kalium-  
äthylsulfat bleibt vollständig unverändert, das Baryumäthylsulfat  
nimmt zwar die Salzsäure unter Temperaturerhöhung auf, indem  
es diesem Salz das Krystallwasser entzieht und sich darin auf-  
löst. Bei einer Temperatur zwischen 65 und 85° werden dagegen  
beide Salze zersetzt, indem Chloräthyl entweicht und Kalium-  
äthylat resp. Baryumsulfat und Schwefelsäure sich bilden.

In The Pharmaceutical Journal and Transactions (2) wird  
über eine durch *Salpetersäure* (Königswasser) verursachte  
Explosion Mittheilung gemacht.

E. R. Squibb (3) bespricht die Anwendung und Darstel-

(1) Ber. 1878, 1929. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 7, 225. — (3) Pharm.  
J. Trans. [3] 8, 727.

lung der *Bromwasserstoffsäure* für den medicinischen Gebrauch. Als beste und einfachste Darstellungsmethode empfiehlt Er die Zersetzung des Bromkaliums durch Schwefelsäure und Destillation der Lösung, nachdem der größte Theil des Kaliumsulfats herauskrystallisirt und getrennt ist. De Witt C. Wade (1) hält es für einfacher, die Zersetzung des Bromids durch Weinsäure auszuführen und die gebildete Bromwasserstoffsäure von dem Ditartrat durch Filtration zu trennen.

M. Berthelot (2) hat durch Sättigen von Wasser mit Bromwasserstoffsäure bei einer dem Gefrierpunkt naheliegenden Temperatur eine wässrige *Bromwasserstoffsäure* erhalten, deren Zusammensetzung sehr nahe der Formel  $\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$  kam. Es ist ihm nun gelungen, bei Anwendung einer Kältemischung, ohne daß eine größere Absorption des Bromwasserstoffs erfolgte, die obige Verbindung in Form einer weißen, bei  $-11^\circ$  schmelzenden Krystallmasse zu erhalten. Diese Verbindung entspricht dem von Pierre und Puchot (3) dargestellten Hydrat der Chlorwasserstoffsäure  $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Er hat ferner versucht, ein ähnliches *Hydrat der Jodwasserstoffsäure* darzustellen. Das bei möglichst vollständiger Sättigung von Wasser mit Jodwasserstoffsäure anzunehmende Hydrat der letzteren nähert sich mehr der Formel  $\text{HJ} + 3\text{H}_2\text{O}$ ; es krystallisirt selbst bei  $-30^\circ$  nicht, doch ist die Existenz eines solchen bestimmten Hydrats dadurch wahrscheinlich gemacht, als die Menge der aufgenommenen Jodwasserstoffsäure sich nur wenig mit Erniedrigung der Temperatur vermehrt. Ueber die Bildungswärmen dieser Hydrate ist schon S. 94 berichtet.

J. Ogier (4) hat im Anschluß an Seine (5) Versuche über die Wirkung des *Ozons auf Jod* durch Abänderung der Versuchsbedingungen alle Oxydationsstufen des Jods bis zur Ueberjodsäure erhalten. Wenn man einen elektrischen Strom auf eine Gemenge von Joddampf und Sauerstoff in einer Röhre einwirken

(1) Pharm. J. Trans. [8] 8, 1008. — (2) Compt. rend. 66, 279; Ann. chim. phys. [6] 14, 368. — (3) JB. f. 1876, 186. — (4) Compt. rend. 86, 722. — (5) JB. f. 1877, 218.

läßt, so erhält man in den verschiedenen Regionen der Röhre die verschiedenen Jodoxyde. In dem unteren Theil, wo das Jod sich im Ueberschufs befindet, schlägt sich die *jodige Säure* nieder, oberhalb derselben bemerkt man eine citrongelbe Schicht von *Unterjodsäure*, noch höher gegen den Raum, an welchem der elektrische Strom sich entwickelt, sammelt sich die *Jodsäure* an und dieser Raum selber wird mit einer glänzenden weißen Schicht bekleidet, welche aus *Ueberjodsäure* besteht. Einige Versuche lassen sogar vermuthen, daß diese Grenze der Oxydation noch überschritten werden kann.

J. B. Hannay (1) hat die schon von R. Weber (2) beobachtete Reaction zwischen Jodtrichlorid und Schwefelkohlenstoff näher untersucht und gefunden, daß dieselbe unter lebhafter Wärmeentwicklung und nach der Gleichung :



verläuft.

R. A. Smith (3) hat über die Vertheilung des *Ammoniaks* in der *Atmosphäre* Untersuchungen angestellt und gezeigt, daß es besonders an der Oberfläche der Körper haftet. Um eine Vorstellung von der Menge des in einem Raume vorhandenen *Ammoniaks* zu erhalten, braucht man daher nicht große Mengen Luft mit Wasser zu waschen, sondern es genügt, eine Glasflasche einige Zeit in diesem Raume aufzuhängen und dann die Oberfläche mit destillirtem Wasser abzusputzen und darin das *Ammoniak* colorimetrisch zu ermitteln.

A. Schwalm (4) macht auf einen Kupfergehalt im käuflichen *Salmiakgeist* aufmerksam.

S. W. Johnson und R. H. Chittenden (5) haben die von Schweitzer (6) erhaltenen *sauren Ammoniumsulfate* näher untersucht und nachgewiesen, daß dieselben zwar in Beziehung auf den Schwefelsäuregehalt mit der von Schweitzer aufgestellten Formel übereinstimmen, im Ammoniak- und Wasser-

(1) Chem. News 33, 224. — (2) JB. f. 1866, 188. — (3) Chem. News 33, 44. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. 1878, 488. — (5) Sill. Am. J. [8] 15, 131. — (6) JB. f. 1876, 194.



gehalt dagegen beträchtlich abweichen. Indem Sie ferner noch zeigen, daß das Schweitzer'sche Disulfat noch gewöhnliches neutrales Sulfat beigemischt enthält, kommen Sie zu dem Schlusse, dasselbe als eine Mischung von nahezu 1 Mol. Pyrosulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ , 1 Mol. neutralem Sulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und 3 Mol. Disulfat  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$  anzusehen. In gleicher Weise zeigen Sie auch, daß das sogenannte Trisulfat  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4(\text{SO}_4)_3$  aus einem Gemenge von 1 Mol. Pyrosulfat mit 2 Mol. Disulfat bestehe.

L. Dieulafait (1) hat eine ausführliche Abhandlung über das *Vorkommen von Ammoniaksalzen* im Meerwasser, in den Salzablagerungen der verschiedenen Perioden, dem Gyps und den denselben begleitenden Substanzen veröffentlicht. Er zeigt darin, daß die schon von Marchand und Boussingault signalisirte Existenz des Ammoniaks im Meerwasser eine allgemeine Thatsache ist. Er hat die Gegenwart desselben in allen Meeren zwischen Marseille und China nachgewiesen. Die Menge desselben beträgt im mittelländischen Meer, 3 Stunden von der Küste geschöpft, 0,22 mg im l; in anderen Regionen variiert dieselbe zwischen 0,13 mg (Golf von Bengalen) und 0,36 mg (Küste von Cochinchina) im l. Beim Verdampfen des Wassers concentrirt sich das Ammoniak aber nicht in dem Maße, als das Wasser verdampft, indem stets ein Theil in die Atmosphäre entweicht. In größerer Menge findet sich das Ammoniak angehäuft in dem beim Verdampfen des Wassers sich am Boden absetzenden Schlamm, sowie in den Gypsablagerungen, die darauf folgen. 1 kg Gyps enthält zwischen 0,8 bis 3,2 mg Ammoniak in der Form von Salzen, welche beim Brennen desselben entweichen und wahrscheinlich auch einen Einfluß auf die Wirkung des Gypses als Düngmaterial ausüben werden. Auch die Borsäure in den Lagunen von Toscana ist häufig von ammoniakhaltigen und organischen Substanzen begleitet, eine Thatsache, die auch wieder für das Vorhandensein der Borsäure in den salzhaltigen Schichten der Lagunen spricht. Die von Boussingault be-

(1) Ann. chim. phys. [5] 11, 374.

obachtete Thatsache, daß der Lac d'Enghien nur 0,67 mg  $\text{NH}_3$  im l enthält, während die von ihm gespeiste Schwefelquelle 5,06 mg zeigt, erklärt sich dadurch, daß das Wasser des Sees, ehe es unten als Quelle zum Vorschein kommt, eine gypshaltende Schicht durchdringen muß und sich dort mit Ammoniak beladet. Da nun alle salzhaltenden Mineralwasser aus den salzführenden Schichten der Trias- oder Tertiärformation abstammen, so läßt sich naturgemäß als allgemeiner Schluß ableiten, daß alle diese Mineralwässer auch außergewöhnliche Mengen von Ammoniaksalzen enthalten werden.

W. Foster (1) hat die Einwirkung von *unterbromigsauren Alkalien* auf *Ammoniumsalze*, *Harnstoff* und *Oxamid* näher untersucht. Er findet, daß bei Anwendung einer frisch bereiteten unterbromigen Alkalilösung bei Ammoniumsalzen und Harnstoff nahezu aller Stickstoff als solcher entwickelt wird, daß dagegen bei schwächeren Lösungen ein erheblicher Procentgehalt nicht zur Entwicklung gelangt. Bei Oxamid werden dagegen immer nur etwa 75 Proc. des Gesamtstickstoffs entwickelt, die andern 25 Proc. werden zurückgehalten, wahrscheinlich deshalb weil sie in Nitrat übergehen.

G. S. Johnson (2) hat durch Auflösen von Jod bis zur Sättigung in einer concentrirten Lösung von Ammoniumjodid, oder durch Umrühren der gemengten Krystalle von Ammoniumjodid und freiem Jod mit wenig Wasser, bis nichts mehr gelöst wird, *Ammoniumtrijodid* erhalten. Beim Verdunsten über Schwefelsäure krystallisirt es in dunkelbraunen tafelförmigen Krystallen, welche beständige sind als das entsprechende Kaliumsalz. Es ist unverändert löslich in wenig Wasser und wird durch viel Wasser unter Abscheidung von Jod zerlegt. Es ist wenig zerfällisch, sein spec. Gewicht ist 3,749.

G. Lunge (3) hat, veranlaßt durch eine der gewöhnlichen Annahme entgegenstehende Behauptung O. N. Witts (4), daß

(1) Chem. Soc. J. 22, 470; Chem. News 27, 270. — (2) Chem. Soc. J. 22, 397; Chem. News 27, 246. — (3) Ber. 1878, 1229. — (4) Ebendas. 1878, 756.

die *salpetrigen Dämpfe*, welche von der Oxydation der arsenigen Säure, Stärke oder andern organischen Substanzen herrühren, nur wenig *Salpetrigsäureanhydrid*  $N_2O_3$  vielmehr der Hauptsache nach *Untersalpetersäure* enthalten sollen, die hierbei auftretenden Dämpfe noch einmal genauer untersucht und gefunden, daß die von Ihm durch Eintropfenlassen einer Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht zu dickem Stärkebrei unter Erwärmen auf dem Wasserbade erhaltenen Dämpfe jedenfalls die Zusammensetzung  $N_2O_3$  und nicht  $NO_2$  oder  $N_2O_4$  hatten. Bezüglich der Frage, welche Oxydationsstufe des Stickstoffs ob  $N_2O_3$  oder  $N_2O_4$  in einer normal arbeitenden Bleikammer vorhanden sei, hat Ihm die Untersuchung einer größeren Anzahl von „Fabrik-Nitrosen“ ergeben, daß in denselben nur Spuren von höheren Oxyden des Stickstoffs als  $N_2O_3$  vorhanden sind. Nur bei schlechtem Betrieb können dieselben in größerer Menge auftreten. Versuche um festzustellen, unter welchen Bedingungen sich vorzugsweise *salpetrige Säure* bildet, geben Ihm (1) folgendes Resultat: I. Salpetersäure und arsenige Säure. Die Letztere wurde als gepulverte glasige Säure angewandt und die Salpetersäure durch den Scheidetrichter allmählich eingegossen. 1) Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht giebt fast nur  $NO$ ; 2) Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht noch sehr viel  $NO$ , wenig  $N_2O_3$ ; 3) Salpetersäure von 1,30 spec. Gewicht noch etwas  $NO$ , aber ganz vorwiegend  $N_2O_3$ ; 4) Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht verhält sich ebenso, nur kommt fast kein  $NO$  mehr vor; 5) Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht giebt ein Gemenge von 100 Mol.  $N_2O_3$  auf 126 Mol.  $N_2O_4$ ; 6) Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht 100 Mol.  $N_2O_3$  auf 284 Mol.  $N_2O_4$ ; 7) Salpetersäure von 1,50 spec. Gewicht 100 Mol.  $N_2O_3$  auf 903 Mol.  $N_2O_4$ . II. Salpetersäure und Stärke. 1) Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht wirkt so gut wie nicht; 2) Salpetersäure von 1,33 giebt hauptsächlich  $N_2O_3$  neben wenig  $NO$ ; 3) Salpetersäure von 1,40 spec. Gewicht auf 100 Mol.  $N_2O_3$ , 25 Mol.  $N_2O_4$ ; 4) Salpeter-

(1) Ber. 1878, 1641.

säure von 1,50 spec. Gewicht auf 100 Mol.  $N_2O_3$ , 60 Mol.  $N_2O_4$ . Er glaubt ferner aus Seinen Versuchen schliessen zu dürfen, daß das Salpetrigsäureanhydrid auch in Dampfform existirt und nicht, wie von anderer Seite (1) angenommen wurde, aus einer Mischung von NO und  $NO_2$ , besteht.

Nach M. Berthelot (2) kann *Ozon* und *salpetrige Säure* nicht gleichzeitig in einem feuchten Gasgemisch zugegen sein, da die salpetrige Säure augenblicklich durch feuchtes Ozon oxydirt wird. Man kann dieses Verhalten sogar zu einer Bestimmung des Ozons verwenden, wenn man eine salpetrige Säure von bestimmtem Gehalt (dargestellt durch Ansäuern der Lösung eines salpetrigs. Salzes) einige Augenblicke mit dem ozonhaltigen Gase schüttelt. Viel weniger rasch wirkt dagegen Luft auf die salpetrige Säure ein. In einer trockenen Atmosphäre verträgt sich Sauerstoff und Ozon gleichfalls nicht mit der salpetrigen Säure, indem dieselbe in Untersalpetersäure umgewandelt wird. Dabei bleibt die Reaction stehen. Fügt man dagegen etwas Wasser hinzu und es ist ein Ueberschuß von Sauerstoff vorhanden, so verwandelt sich die Untersalpetersäure in Salpetersäure: rasch mit Ozon, langsam mit gewöhnlichem Sauerstoff.

L. T. Wright (3) weist durch Versuche nach, daß die beim Verbrennen von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen auftretenden kleinen Mengen von *salpetriger Säure* und *Salpetersäure* von einem Ammoniakgehalt der zum Verbrennen dienenden Luft herrühren.

P. Freda (4) hat über die Ausführung des Schönbein'schen Versuchs (5) der Erzeugung von *Ammoniumnitrit* bei der Verdampfung des Wassers Mittheilung gemacht.

S. Pickering (6) findet abweichend von den Angaben der Lehrbücher den Schmelzpunkt des *Ammoniumnitrats* bei 165 bis 166°. Es krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in wasserfreien Krystallen, welche nur an sehr feuchter Luft zerfließlich

(1) Vgl. z. B. Luck, JB. f. 1869, 183; Moser, Ann. Phys. [2] 3, 189.

— (2) Ann. chim. phys. [5] 11, 367. — (3) Chem. News 33, 240. — (4) Ber. 1873, 1385 (Corresp.). — (5) JB. f. 1862, 94. — (6) Chem. News 33, 267.

sind. Es beginnt bei 185° in Stickoxyd und Wasser sich zu zersetzen (1).

R. Warington (2) hat Seine Versuche über die *Salpeterbildung durch Bacterien* (3) ausführlicher veröffentlicht. Er bestätigt darin durch neue länger fortgesetzte Beobachtungen, daß dieselbe nur im Dunkeln stattfindet, was mit einer Angabe von A. Downes und T. B. Blunt (4), daß die Einwirkung des Lichtes für die Entwicklung von Bacterien schädlich sei, übereinstimmt.

F. H. Storer (5) theilt Versuche mit, welche Er über die *Salpeterbildung* angestellt hat und welche gleichfalls für die Schlösing'sche Fermenttheorie (6) sprechen, und namentlich zeigen, daß die Gegenwart von Eisenoxyd oder Manganhyperoxyd oder von Gyps allein nicht im Stand sei, die Ammoniakverbindungen in Nitrite oder Nitrate zu verwandeln. Auch die von Warington beobachtete Thatsache, daß die nitrificirenden Keime nur im Dunkeln wirken, dagegen im Lichte zerstört werden, scheint insofern eine Bestätigung gefunden zu haben, daß die Gegenwart von salpetriger Säure sich besonders deutlich bei den zerschnittenen Torf enthaltenden Mischungen wahrnehmen ließe, welche wegen ihrer dunklen Farbe besonders geeignet waren, diese Keime vor dem Einfluß des Lichtes zu schützen.

A. E. Menke (7) hat durch Schmelzen von salpeters. Natron mit Eisenfeilen das *Natriumsalz der untersalpetrigen Säure*  $\text{NaNO} + 3\text{H}_2\text{O}$  in weißen nadelförmigen Krystallen dargestellt und sein Verhalten gegen verschiedene Metallsalze näher untersucht. Mit Silberlösung entsteht das schon von Divers (8) erhaltene *untersalpetrigs. Silber*; mit Kupferlösung ein türkisblauer Niederschlag; mit Magnesia-, Mangan-, Zink-, Baryt-, Strontium-, Calciumlösungen entstehen weiß in Essigsäure lösliche Nieder-

(1) Vgl. Berthelot, JB. f. 1876, 198. — (2) Chem. Soc. J. 33, 44; Ann. chim. phys. [5] 14, 562. — (3) JB. f. 1877, 228. — (4) Chem. News 37, 19. — (5) Sill. Am. J. [3] 15, 444; Chem. News 37, 268. — (6) JB. f. 1877, 227. — (7) Chem. Soc. J. 33, 401; Chem. News 37, 270. — (8) JB. f. 1871, 285; vgl. auch JB. f. 1877, 220.

schläge; mit Wismuth-, Aluminium-, Blei-, Zinn-, Cersalzen gleichfalls weisse aber in Essigsäure unlösliche Niederschläge; mit Kobaltchlorür entsteht ein rother, mit Nickelsulfat ein grünlich weisser, mit Quecksilberchlorid ein weisser leicht unter Braunwerden veränderlicher, mit Quecksilberoxydulhydrat ein schwarzer, mit Eisenoxydulsulfat ein olivengrüner, mit Eisenchlorid ein gelber Niederschlag. Aus Goldlösung wird das Metall reducirt; mit Platinchlorid entsteht ein röthlich weisser Niederschlag, durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl gelang es ihm ein ätherartiges Derivat zu erhalten.

Nach Girard und Pabst (1) lassen sich die als *Nitrosylsulfat* zu betrachtenden sogenannten *Kammerkrystalle*  $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{ONO} \end{smallmatrix}$  leicht erhalten (2), wenn man kalte concentrirte Schwefelsäure mit salpetriger Säure sättigt, oder in Salpetersäure schweflige Säure einleitet, oder endlich am besten durch Verbrennen eines Gemenges von 1 Thl. Schwefel mit 2,5 bis 3 Thl. Kaliumnitrat an feuchter Luft. Mittelst dieses Körpers lassen sich leicht *Nitroso-* oder *Azoverbindungen* darstellen wie Sie es beispielsweise durch die Einwirkung auf Fluoresceïn, Alizarin oder Anilin zeigen. Besser wendet man jedoch zu diesem Zwecke das *Nitrosylchlorid*  $\text{NOCl}$  an, das man sehr leicht durch Destillation der Kammerkrystalle mit Chlornatrium als eine bei  $-5^\circ$  siedende Flüssigkeit erhalten kann. Ein *Nitrosylbromid* läßt sich in ähnlicher Weise mit Bromnatrium als eine bei  $19^\circ$  siedende leicht zernetsbare Flüssigkeit erhalten. Kaliumnitrat bildet unter den gleichen Umständen die bei 26 bis  $30^\circ$  siedende Untersalpetersäure  $\text{N}_2\text{O}_4$  die danach als *Nitrosylnitrat*  $\text{NO}_2\text{-ONO}$  aufzufassen wäre.

G. Vulpinus (3) hat im Anschluß an die von L. Liebermann (4) beobachtete Löslichkeit des Schwefels in Essigsäure auch ein beträchtliches Lösungsvermögen derselben für *Phosphor*

(1) Bull. soc. chim. [2] 30, 581. — (2) JB. f. 1877, 572. — (3) Arch. Pharm. [3] 18, 229. — (4) JB. f. 1877, 209.

(ca. 1 Proc.) constatirt. Versuche, ob auch die andern Glieder der Fettsäurereihe in ähnlicher Weise auf Schwefel und Phosphor lösend wirkten, ergaben, daß Ameisensäure nur unerhebliche Mengen von Schwefel aufzunehmen vermag, daß dagegen die Stearinsäure bedeutende Mengen von Schwefel und Phosphor auflösen kann.

Th. Salzer (1) hat neue Untersuchungen über die *Unterphosphorsäure und deren Salze* (2) mitgetheilt. Bestätigend der Darstellung der Säure selbst hat Er gefunden, daß die Oxydation des Phosphors erheblich gefördert wird, wenn man größere Mengen davon in demselben Raume der Einwirkung von Luft und Wasser überläßt. Die Bildung der Unterphosphorsäure schreitet dabei mit jener der phosphorigen und Phosphorsäure bis zu der Concentration der Flüssigkeit, bei welcher sie nicht mehr gebildet werden kann, in einem bestimmten Verhältnisse fort. Nur ungefähr der 15. Theil des Phosphors wird in Unterphosphorsäure, weitaus der größte Theil in Phosphorsäure übergeführt. Seine frühere Angabe, daß die Unterphosphorsäure Chlornatrium nicht zersetze, berichtigt Er dahin, daß auch mit Chlornatrium und schwefels. Natron die Bildung der Krystalle des sauren Hypophosphats erfolgt, nur dauert es etwas längere Zeit, wenn die Flüssigkeit nicht sehr concentrirt ist; man kann sogar das Natriumsalz direct darstellen, wenn man Phosphorstangen theilweise in verdünnte Kochsalzlösung eintaucht und der Oxydation überläßt. *Neutrales Natriumhypophosphat* bildet sich, wenn eine Lösung von 1 Thl. des sauren Salzes in 50. Thl. Wasser mit 1 Thl. einer concentrirten Sodalösung versetzt wird. Die Flüssigkeit bleibt zunächst klar, beim Hinzufügen von mehr Sodalösung scheiden sich schöne Krystalle des neutralen Salzes aus, welche nach W. Fresenius (3) dem monoklinen System angehören; Achsenverhältniß  $a : b : c = 2,0436 : 1 : 1,9055$ ; beobachtete Flächen der theils wasserhellen glänzenden Krystallnadeln, theils trüben dickeren Prismen :  $0 P, 2 P_{\infty}, \infty P, P, \frac{1}{2} P,$

(1) Ann. Chem. 1874, 28. — (2) JB. f. 1877, 229. — (3) a. a. O.

Spaltbarkeit nach  $\infty P \infty$ ; die optische Achsenebene ist Symmetrieebene. Wird die Lösung des sauren Salzes gleich mit einem Ueberschuß von Sodalösung versetzt, so scheidet es sich in schneeflockenähnlichen Krystallen ab; wird eine heiß gesättigte Lösung des sauren Salzes mit Sodalösung versetzt, so werden die früher erwähnten seideglänzenden Nadeln erhalten. *Zweidrittelinterphosphors.* *Natron*  $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  wird erhalten, wenn man weniger als 1 Gewichtstheil krystallisirtes Natriumcarbonat auf 1 Gewichtstheil des sauren Salzes einwirken läßt. Es bildet nach K. Haushofer stark glänzende lichtbrechende meist tafelförmige Krystalle; monoklin.  $\beta = 60^\circ 34'$ .  $a:b:c = 1,5788:1:0,4348$ . Combinationen  $0P$ . —  $P.6P.3P$ . —  $P \infty. \infty P \infty. 4P \infty. 5P \infty. 20P \infty. 4P \infty. 6P \infty$ . Optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Die Kaliumsalze lassen sich aus der Rohsäure nicht darstellen, da das unterphosphors. von dem phosphorigs. Salz nicht zu trennen ist. Beim Verdunsten der reinen mit Kaliumcarbonat neutralisirten Unterphosphorsäure scheiden sich warzige Krystalle aus, wird noch einmal die gleiche Menge Säure hinzugefügt, so erhält man das *saure Kaliumhypophosphat*  $\text{KH} \cdot \text{PO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in kleinen wasserhellen in der doppelten Menge Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslichen Krystallen, nach Fresenius rhombisch.  $a:b:c = 0,6792:1:0,8508$ . Combinationen:  $\infty P$ ,  $2\bar{P}2$ , untergeordnet  $\infty \bar{P} \infty$ ,  $\bar{P} \infty$ ,  $0P$ ; Spaltbarkeit nach  $\infty \bar{P} \infty$ . Das neutrale Salz konnte bis jetzt nicht frei von kohlens. Kali erhalten werden, da beide Salze in Wasser gleich löslich zu sein scheinen. Ein *Lithiumsalz* kann durch Zusatz von Unterphosphorsäure zu einer Lösung von kohlens. Lithium als ein in Wasser sehr schwer löslicher krystallinischer Niederschlag erhalten werden. *Naturales Ammoniumhypophosphat*  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  läßt sich durch Uebergießen einer fünfprocentigen Unterphosphorsäure mit überschüssigem Ammoniak in quadratischen Säulen erhalten, welche schon an der Luft Ammoniak verlieren, milchig werden und sich in der 30 fachen Menge Wasser lösen. Die Lösung verliert beim Eindampfen Ammoniak, geht in *saures Ammoniumhypophosphat*  $\text{NH}_4\text{H} \cdot \text{PO}_3$  über, dessen nadelförmige oder körnige



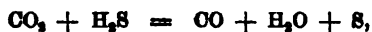
Krystalle mit dem Kaliumsalz isomorph sind. *Baryumhypophosphate*. Das neutrale Salz  $\text{BaPO}_3$  erhält man am besten durch Fällen des neutralen Natriumsalzes mit Chlorbaryum als pulverigen in Wasser und Essigsäure sehr schwer löslichen Niederschlag, das saure Salz  $\text{BaH}_2(\text{PO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  durch Auflösen des neutralen in Unterphosphorsäure und Verdunsten der Lösung in nadelförmigen Krystallen, nach Fresenius monoklin  $a:b = 1,8480:1$ ;  $\beta = 57,4$ ; Combinationen:  $0\text{P}$  und  $\infty\text{P}$  am Ende  $\infty\text{P}$ ; Spaltbarkeit nach  $0\text{P}$  und  $\infty\text{P}$  unvollkommen. Die klaren Krystalle werden beim Erhitzen unter Wasser trübe, sie geben mit etwa der 1000fachen Menge kalten Wassers eine klare Lösung, welche sich beim Kochen durch Abscheidung von neutralem Salz trübt. *Calciumhypophosphat*  $\text{CaPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wird durch Fällen des Natriumsalzes mit neutralen Calciumlösungen dargestellt. Der ursprünglich gelatinöse Niederschlag wird rasch dichter und körnig, er ist nicht in Wasser, schwierig in Essigsäure, leicht in Salzsäure und Unterphosphorsäure löslich. Ein saures Salz in Krystallen darzustellen gelang jedoch nicht. Auch das saure Natriumhypophosphat giebt beim Fällen mit Chlorcalcium immer nur einen Niederschlag von neutralem Hypophosphat.

J. H. Long (1) hat die Volumenverhältnisse der bei der Einwirkung von *Wasserdampf auf glühende Holzkohlen* entstehenden Gase (Wasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd) näher untersucht. Er findet, daß entgegen den Angaben von Bunsen (2) zwischen Kohlensäure und Kohlenoxyd keine einfachen Volumverhältnisse sich zeigen, daß aber die Bildung von Kohlenoxyd in dem Maße stetig abnimmt, als die Kohle oxydirt wird. Er schließt daraus, daß durch die Einwirkung von Wasserdampf auf Kohle zunächst Kohlensäure entsteht, welche erst durch weitere Einwirkung der überschüssigen Kohle zu Kohlenoxyd reducirt wird. Ein in den anfangs ausgeführten Analysen

(1) Ann. Chem. **1892**, 288. — (2) Pogg. Ann. **46**, 207; vgl. Langlois, JB. f. 1857, 82.

hervortretender Ueberschufs von Kohlensäure + Kohlenoxyd gegenüber dem Wasserstoff kommt nicht von einem etwa durch Diffusion herrührenden Verlust an Wasserstoff, sondern davon her, daß in der Kohle Kohlensäure oder Sauerstoff absorbirt enthalten war.

H. Köhler (1) hat gefunden, daß ein Gemenge von *Kohlensäure und Schwefelwasserstoff* beim Hindurchleiten durch glühende Röhren hauptsächlich zerfällt in Kohlenoxyd, Wasser und freien Schwefel. Ob die Zersetzung einfach nach der Gleichung :



oder möglicherweise nach der Gleichung :



läßt sich entgültig nicht entscheiden, da bekanntlich das Kohlenoxysulfid in der Hitze, in Kohlenoxyd und Schwefel zerfällt.

E. Monier (2) ergänzt Seine früheren (3) Angaben über die Darstellung von durchsichtiger und in ihren Eigenschaften mit dem Hydrophan übereinstimmender *Kieselssäure* durch eine genauere Beschreibung des hierbei zu befolgenden Verfahrens.

F. Ullik (4) hat beobachtet, daß die beim Eingießen einer etwas verdünnteren Wasserglaslösung in Chlorwasserstoffsäure nach einiger Zeit entstehende durchsichtige *Kieselssäuregallerte* sich durch wiederholtes Behandeln mit Wasser, ohne im geringsten ihren Zusammenhang zu stören, vollkommen auswaschen läßt. Man erhält so eine ganz reine Kieselssäure in Gestalt einer durchscheinenden gelatinösen Masse von ganz unveränderter Form; sie trocknet an der Luft zu einer durchsichtigen in größere oder kleinere Stücke zerspringenden ganz dem Hyalith ähnlichen Substanz ein, welche annähernd die Zusammensetzung  $\text{SiO}_2\text{H}_2$  besitzt und im spec. Gewicht mit dem Opal übereinstimmt. Rasch zum Glühen erhitzt zerspringen die Stücke zu einem glänzenden Sande, bei allmählich gesteigerter

(1) Ber. 1878, 205. — (2) Compt. rend. 86, 1818. — (3) JB. f. 1877, 228. — (4) Ber. 1878, 2124.

Temperatur kann man jedoch grössere unversehrte Stücke erhalten, welche glasartig ganz rein und durchsichtig sind und noch einen gewissen Grad von Hygroscopicität besitzen. Das gleich nach dem Glühen bestimmte spec. Gewicht ist 2,323 also das des Tridymits. Die auf diese Weise erhaltene gelatinöse Kieselsäure besitzt in hohem Grade die Eigenschaften einer Membran und dürfte somit, da man es hier mit einer chemisch genau bekannten Substanz zu thun hat, sehr geeignet sein zum Studium der bei der Dialyse waltenden Gesetze.

J. W. Thomas (1) hat gefunden, daß die Ungenauigkeit in der Bestimmung des *Kohlenoxyds* durch Absorption mittelst einer salzsauren Lösung von Kupferchlorür in der Bereitung der letzteren insbesondere in der Concentration der Säure seinen Grund habe. Er giebt daher eine Vorschrift zur Darstellung einer solchen Lösung, womit man stets gleichbleibende Resultate erzielt. Wird jedoch eine solche Lösung plötzlich mit Kalilauge neutralisirt, so werden etwa 63 Proc. des *Kohlenoxyds* wieder in Freiheit gesetzt und bleiben unabsorbirt; wird dagegen die Neutralisation langsam herbeigeführt, so werden nur 4 Proc. entwickelt. Um diesen Fehler zu vermeiden übersättigt Er die Säure vorher mit Ammoniak ehe Er sie mit dem Kupferchlorür zusammenbringt. Er constatirt ferner, daß die Fähigkeit mancher Salze, wie phosphors. Natron oder schwefels. Natron, mit großer Begierde *Chlorwasserstoff* zu absorbiren, nicht durch den Krystallwassergehalt dieser Salze bedingt sei, sondern darauf beruhe, daß sich ein saures Salz und Chlornatrium bildet. Auch Ammoniaksulfat absorbirt die Salzsäure sehr leicht, und kann daher eine concentrirte wässerige Lösung dieses Salzes dazu dienen, um in der oben erwähnten sauren Kupferchlorürlösung mit Vortheil und ohne Entwicklung von *Kohlenoxyd* die überschüssige Salzsäure zu binden.

E. Paternò (2) hat ein neues Verfahren zur Darstellung

(1) Chem. Soc. J. 33, 72; Chem. News 37, 6. — (2) Gazz. chim. ital. 5, 238.

von *Kohlenoxychlorid* angegeben, darin bestehend, daß man die beiden gemischten Gase Kohlenoxyd und Chlor durch eine etwa 40 cm lange Glasröhre, welche mit Stückchen Thierkohle gefüllt ist, hindurchtreten läßt. Bei Gegenwart von Thierkohle vollzieht sich die Verbindung beider Gase äußerst rasch und ohne Sonnenlicht nöthig zu haben. Andererseits ist die Verbindung von einer so lebhaften Wärmeentwicklung begleitet, daß man die mit Thierkohle beschickte Glasröhre von Zeit zu Zeit mit einem feuchten Tuche abkühlen muß.

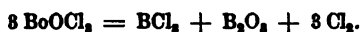
F. Jones (1) ist es nach vergeblichen Versuchen, den *Borwasserstoff* durch Einwirkung von Salzsäure auf eine Masse, welche durch Erhitzen einer Mischung von Magnesiumchlorid und Kaliumborfluorid mit Natrium erhalten wurde, darzustellen, gelungen, durch starkes Glühen von Magnesiumfeilen und Borsäure eine graue zerreibliche Masse zu erhalten, welche bei nachheriger Behandlung mit Salzsäure oder Salpetersäure ein farbloses selbstentzündliches mit prachtvollgrüner Flamme brennendes Gas von unangenehmem Geruch liefert, welches unzweifelhaft aus *Borwasserstoff* besteht.

Nach E. Bechi (2) sind sämmtliche zur Erklärung des Auftretens der *Borsäure* in den toskanischen Maremmen aufgestellten Hypothesen unzureichend. Er verwirft namentlich eine von ihm früher aufgestellte, die Zersetzung von *Hayesit* (Calciumborat) durch Wasserdampf und eine neuere von Dieulafait (3), eine ähnliche Zersetzung von *Boracit* (Magnesiumborat) betreffend. Nach Seinen Versuchen werden die genannten Borate viel zu rasch zersetzt, so daß die Soffioni sehr viel reicher an Borsäure sein müßten, als sie es wirklich sind; auch müßten ungeheure Lager dieser Mineralien in der Nähe der Soffioni existiren, die aber trotz aller Borversuche nicht aufzufinden sind. Dagegen ist der ophiolithische Serpentin (Gabbro), dessen Kette mit der Längsausdehnung der Soffioni parallel läuft, beständig

(1) Chem. News 38, 262. — (2) Ber. 1878, 1690 (Corresp.). — (3) JB. f. 1877, 233.

borsäurehaltig. Außerdem enthält derselbe Schwefelkies, Kalkopyrit und etwa 0,1 Prom. Stickstoff. Wird dieses Gestein mit kohlenensäurehaltigem Wasserdampf auf 300° erhitzt und die Dämpfe in Wasser geleitet, so beobachtet man genau dieselben Erscheinungen wie bei den Soffioni. Das Wasser enthält Borsäure und Ammoniaksalze, wird durch Schwefel milchig getrübt, während reichlich Schwefelwasserstoff entweicht.

C. Counciler (1) hat gefunden, daß eine bei Bereitung von flüssigem Borchlorid unter noch nicht näher bekannten Umständen entstehende gelbgrüne Flüssigkeit aus *Boroxychlorid*  $\text{BoOCl}_2$  besteht. Beim Erhitzen zerfällt dasselbe in Bortrichlorid, Chlor und Borsäureanhydrid entsprechend der Gleichung :



Mit Wasser zersetzt es sich nur langsam in Borsäure, Salzsäure und Chlor. Da die hohe Temperatur der Entstehung gegen

die Formel  $\text{Bo} \begin{array}{c} \text{OCl} \\ \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$  spricht, so ist es wahrscheinlicher, daß es

dem Phosphoroxychlorid analog zusammengesetzt ist und daß das Bor die Rolle eines fünfwerthigen Elementes zu spielen vermag.

Fr. Landolph (2) hat bei Seinen Untersuchungen über die Einwirkung des Fluorbors auf Anethol (s. d. org. Thl. dieses Berichtes) den *Borfluorwasserstoff*  $\text{BoFl}_3$  .3  $\text{HFl}$  isolirt. Er ist frisch bereitet eine farblose Flüssigkeit, welche gegen 130° ohne jedoch einen constanten Siedepunkt zu zeigen, siedet, und sich an feuchter Luft außerordentlich rasch in Borsäure und Fluorwasserstoffsäure zerlegt.

(1) Ber. 1878, 1108; J. pr. Chem. [2] 18, 371. — (2) Compt. rend. 88, 603.

## Metalle.

A. Descamps (1) hat durch Reduction der Arseniate mit Cyankalium oder durch direkte Einwirkung des Arsens auf das Metall eine Reihe von *Metallarsenüren* dargestellt. *Silberarsenür*  $\text{Ag}_3\text{As}$ , durch Reduction des Arseniats bei möglichst niedriger Temperatur dargestellt, ist eine weiße sehr harte und spröde Metalllegirung vom spec. Gew. 8,51, bei höherer Temperatur umgeschmolzen verliert es Arsen und geht in eine Verbindung  $\text{Ag}_3\text{As}$  von der Dichte 9,01 über. Ein *Goldarsenür*  $\text{Au}_3\text{As}$  durch Reduction von Goldchlorid mit metallischem Arsen erhalten ist ein tief rothes Pulver, welches mit metallischem Arsen unter Cyankalium umgeschmolzen in  $\text{Au}_4\text{As}_3$  einen gelben Metallkuchen vom spec. Gewicht 16,2 übergeht. *Kupferarsenür*  $\text{Cu}_3\text{As}$ , wird als bläulich graue, krystallinische sehr spröde Metallmasse vom spec. Gewicht 6,94 bei der Reduction des Arseniats mit Cyankalium erhalten. Durch Einwirkung von metallischem Arsen auf eine wässrige Lösung eines Kupfersalzes entsteht ein schwärzlicher Niederschlag, welcher durch vorsichtiges Schmelzen unter Borax ein krystallinisches Arsenür  $\text{Cu}_3\text{As}$  von dem spec. Gewicht 7,76 giebt. Beim directen Zusammenschmelzen von Arsen mit Kupfer konnte Er eine Verbindung  $\text{Cu}_3\text{As}$  vom spec. Gew. 7,81 erhalten, welche beim längeren Schmelzen in eine weiße stahlgraue Masse  $\text{Cu}_6\text{As}$  überging. Ein *Bleiarsenür*  $\text{PbAs}$  erhält man bei der Reduction von arsens. Blei mittelst Cyankalium als glänzenden Regulus von 9,55 spec. Gewicht. Ein anderes von der Zusammensetzung  $\text{Pb}_3\text{As}_4$  und dem spec. Gewicht 9,65 entsteht, wenn man Arsendämpfe im Wasserstoffstrom über erhitztes Blei streichen läßt, oder besser, wenn man Blei und Arsen unter Borax bei möglichst niedriger Temperatur zusammenschmilzt. Beim stärkeren Erhitzen verliert es Arsen und geht in ein Arsenür  $\text{Pb}_4\text{As}_3$  vom spec. Gewicht 9,76 und bei noch stärkerem Erhitzen in das Arsenür  $\text{Pb}_2\text{As}$  über. Ein *Nickelarsenür*  $\text{Ni}_3\text{As}_2$  bildet sich bei der Reduction des arsens. Nickels mit Cyan-

(1) Compt. rend. 66, 1022 und 1065.

kalium als glänzender krystallisirter Metallkuchen vom spec. Gewicht 7,71; unter Borsäure umgeschmolzen oder bei der Reduction von Nickeloxyd mittelst Cyankalium bei gleichzeitig vorhandenem metallischem Arsen im Ueberschufs wird eine Metallmasse von der Zusammensetzung  $\text{Ni}_3\text{As}$  erhalten. *Cadmiumarsenür*  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  in ähnlicher Weise durch Reduction des Arseniats mit Cyankalium erhalten stellt eine weisse schwach röthliche Metalllegirung vom spec. Gew. 6,26 dar. *Zinkarsenür*  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  wird beim Leiten von Arsendampf im Wasserstoffstrom über, jedoch nicht bis zum Schmelzen erhitztes Zink in octaëdrischen glänzenden Krystallen oder an den heifseren Theilen der Röhre in seideartigen büschelförmig vereinigten Nadelchen erhalten. Ein Zusammenschmelzen von Zink mit Arsen unter Borax giebt wegen der Flüchtigkeit nur schlechte Resultate. *Eisenarsenür*. Durch Reduction des Arseniats mit Cyankalium entsteht  $\text{FeAs}$ , beim Zusammenschmelzen von Arsen und Eisenfeilen  $\text{Fe}_3\text{As}_2$ , welches beim stärkeren Erhitzen in compacteres stahlfarbenes sehr sprödes  $\text{Fe}_2\text{As}$  übergeht. *Wismutharsenür*  $\text{Bi}_3\text{As}_4$  spec. Gewicht 8,45 entsteht beim Zusammenschmelzen von Arsen und Wismuth unter Borsäure, *Zinnarsenür*  $\text{Sn}_2\text{As}_3$ , spec. Gew. 6,56, spröde, krystallinisch und *Antimonarsenür*  $\text{Sb}_2\text{As}_3$ , spec. Gewicht 6,46, krystallinisch, werden in der gleichen Weise erhalten.

C. B. A. Wright und A. P. Luff (1) haben Ihre (2) Untersuchungen über „einige Punkte in chemischer Dynamik“ ausführlicher mitzutheilen begonnen. Von der wahrscheinlichen Annahme ausgehend, daß die Temperatur, bei welchem ein Körper A auf eine Verbindung BC in dem Sinne  $A + BC = AB + C$  einzuwirken beginnt, als eine durch einen für jede Substanz constanten Zahlenwerth ausdrückbare Function folgender Factoren — 1) der physikalischen Beschaffenheit der Körper, 2) der bei der Reaction auftretenden Wärmewirkungen, 3) der chemischen Zusammensetzung der Körper — betrachtet

(1) Chem. Soc. J. 22, 1. — (2) JB. f. 1877, 91.

werden könne, haben Sie die Temperaturen bestimmt, bei welchen die reducirende Einwirkung des Kohlenoxyds, Wasserstoffs und gewöhnlichen Kohlenstoffs auf gewisse *Metalloxyde* zuerst bemerkbar wird. Ihre zunächst für *Kupferoxyd* und *Kupferoxydul* erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

| Reducirendes Agens                                                                 | CuO       |                                       |                          | Cu <sub>2</sub> O |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------------------------|--------------------------|-------------------|
|                                                                                    | gefälltes | aus Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | durch Rösten des Metalls |                   |
| Kohlenoxyd . . . . .                                                               | 60°       | 125°                                  | 146°                     | 110°              |
| Wasserstoff . . . . .                                                              | 85        | 175                                   | 172                      | 155               |
| Kohle aus Zucker . . .                                                             | 890       | 480                                   | 440                      | 880               |
| Kohle aus Kohlenoxyd (durch Einwirkung auf die niederen Oxyde des Eisens erhalten) | 850       | 890                                   | 480                      | 845               |

Danach ergeben sich folgende Schlussfolgerungen. I. Die Temperatur bei der die Wirkung eines reducirenden Körpers auf ein Metalloxyd zuerst eintritt ist abhängig von dem physikalischen Zustand des Metalloxyds und bei Anwendung von Kohle auch von dem Zustand der letzteren. Die Wirkung des Kohlenoxyds auf *gefälltes* Kupferoxyd beginnt schon unter 100°, Wird es bei dieser Temperatur im Kohlenoxydstrom erhitzt so wird ein von Oxyd beinahe vollkommen freies Kupfer erhalten, welches phyrophorische Eigenschaften besitzt. II. Unter sonst gleichen Verhältnissen beginnt die Wirkung des Kohlenoxyds früher als die des Wasserstoffs und diese wieder früher als die der Kohle. III. Bei der Reduction von Kupferoxydul ist die Anfangstemperatur der Einwirkung nahezu dieselbe wie für Kupferoxyd, was durch die Thatsache sich erklärt, daß die bei der Reduction von Kupferoxyd auftretende Wärmeentwicklung auf dieselbe Menge abgegebenen Sauerstoffs berechnet, nahezu dieselbe ist, wie bei der Reduction von Kupferoxydul. Ueberhaupt kann als allgemeine Regel gelten, daß die Temperaturen der Initialwirkungen um so kleiner ist, je größer (algebraisch



genommen) die bei der Reduction stattfindende Wärmeentwicklung ist. Bei einer späteren (1) Untersuchung, welche sich auch auf andere Metalloxyde erstreckt, finden Sie die hier aufgestellten Regeln im Allgemeinen bestätigt. Leitet man ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlensäure über reines Eisenoxyd bei Rothgluthhitze, so wird ein Oxyd von nahe der Formel  $\text{FeO}$  gebildet; die nach 8stündigem Darüberleiten entstehende Verbindung  $\text{Fe}_{16}\text{O}_{17}$  wird auch nach weiterer 8stündiger Fortdauer der Operation nicht mehr verändert. Wird dieses Oxyd mit reinem Eisenoxyd sowie mit bei Walzwerken abfallendem und gereinigtem Eisenoxyduloxyd der Einwirkung der drei Reductionsmittel ausgesetzt, so ergeben sich folgende Temperaturen für die beginnende Einwirkung :

| Reductions-<br>mittel | $\text{Fe}_2\text{O}_3$<br>durch Calciniren<br>von $\text{FeSO}_4$ | $\text{Fe}_3\text{O}_4$<br>durch Glühen<br>von $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2$ | $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | $\text{Fe}_{16}\text{O}_{17}$ |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| Kohlenoxyd            | 202°                                                               | 220°                                                                             | 200°                    | 275°                          |
| Wasserstoff           | 260                                                                | 245                                                                              | 290                     | 305                           |
| Kohle                 | 480                                                                | 480                                                                              | 450                     | 450                           |

Somit ähnliche Verhältnisse wie beim Kupferoxyd und -oxydul. Die Bildungswärme verschiedener Eisenoxyde ist daher wahrscheinlich für constante Mengen von Sauerstoff nahezu dieselbe, was auch von J. Thomsen für Eisenoxydul- und Eisenoxydhydrat auf anderem Wege festgestellt ist. Die Entwicklung von Sauerstoff beim Erhitzen von Manganhyperoxyd führt darauf, die Bildungswärme dieses Oxyds beträchtlich geringer anzunehmen, als die der niederen Oxyde. J. Thomsen findet auch für  $\text{MnO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  die Bildungswärmen 94770 und 58140 auf je 16 Gewichtstheile Sauerstoff berechnet. In Uebereinstimmung mit diesen thermischen Resultaten beginnt bei dem Manganhyperoxyd die Einwirkung des Reductionsmittels beträchtlich früher als bei den niederen *Oxyden des Mangans* :

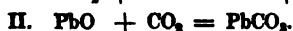
(1) Chem. Soc. J. 33, 504; Chem. News 33, 238.

| Reductions-mittel                 | hauptsächlich $MnO_2$  |                                       | $Mn_2O_3$<br>amorph    | $Mn_2O_4$<br>amorph          | $MnO$<br>amorph                               |
|-----------------------------------|------------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------|
|                                   | $Mn_2O_{12}$<br>amorph | $Mn_{12}O_{22}$<br>krystall-<br>nisch |                        |                              |                                               |
| Kohlenoxyd                        | unter $15^\circ$       | $87^\circ$                            | $97^\circ$             | $240^\circ$                  | bei $600^\circ$ noch<br>keine Einwir-<br>kung |
| Wasserstoff                       | $145^\circ$            | 190                                   | 240                    | 255                          | ebenso                                        |
| Kohle                             | 260                    | 390                                   | 410                    | 480                          | ebenso                                        |
| Erste Entwickl.<br>von Sauerstoff | 260                    | 390                                   | nahezu Weiss-<br>gluth | noch nicht bei<br>Weissgluth | ebenso                                        |

Nahezu ähnliche Resultate wurden mit den verschiedenen *Oxyden* des *Bleies*, *Kobalts* und *Nickels* erhalten.

| Reductions-mittel                | B l e i             |                 |                  | K o b a l t |                                | N i c k e l |                                |
|----------------------------------|---------------------|-----------------|------------------|-------------|--------------------------------|-------------|--------------------------------|
|                                  | PbO                 | Mennige         | PbO <sub>2</sub> | CoO         | Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | NiO         | Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Kohlenoxyd                       | 160 bis $185^\circ$ | $200^\circ$     | $80^\circ$       | $155^\circ$ | unterhalb<br>— $11^\circ$      | $120^\circ$ | $30^\circ$                     |
| Wasserstoff                      | 190 „ 195           | 230             | 140              | 165         | 110                            | 220         | 65                             |
| Kohle                            | $415^\circ$         | 330             | 260              | 450         | 260                            | 450         | 145                            |
| Erste Sauerstoff-<br>entwicklung | —                   | oberhalb<br>360 | 260              | —           | 260                            | —           | 145                            |

Sie finden ferner, daß die Bildung eines Carbonats bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf ein Metallhyperoxyd nicht auf einer directen Verbindung der beiden Bestandtheile beruht, sondern daß z. B. bei der Bildung von Bleicarbonat aus Bleihyperoxyd und Kohlenoxyd die Reaction in folgenden zwei Stadien verläuft :



J. S. Johnson (1) hat im Anschluß an das früher von ihm (2) erhaltene Kaliumtrijodid und zur Entscheidung der Frage,

(1) Chem. Soc. J. 33, 183; Chem. News 37, 110. — (2) JB. f. 1877, 241.

ob demselben die Formel  $KJ_3$  oder ein Multiplum derselben zukomme, *Polyjodide* dargestellt, in welchen gleichzeitig zwei verschiedene Metalle enthalten waren. Wird eine Lösung von Jodsilber und Jodkalium im Verhältniß von 1 Mol.  $AgJ$  auf 1 Mol.  $KJ$  mit Jod versetzt, so scheidet sich lange bevor die Verbindung  $AgKJ_3$  erreicht ist, Jodsilber aus, das bloß auf Zusatz neuer Mengen von Jodkalium wieder in Lösung gebracht werden kann. Erst wenn die Jodide des Silbers und Kaliums und freies Jod in einem Verhältniß  $AgK_3J_{13}$  zusammengebracht werden, findet eine klare Lösung statt, aus welcher sich beim Verdunsten zuerst Krystalle von Kaliumsilberjodid, dann solche von Kaliumtrijodid und endlich Krystalle eines Kaliumsilberpolyjodids von der Zusammensetzung  $AgK_3J_{13}$ ,  $KJ + 5 H_2O$  ausscheiden. Die Krystalle sind meistens schwarz und von eigenthümlichem Glanz, sie sind sehr zerfließlich, verwittern aber trotzdem über Schwefelsäure. Bei Versuchen ein entsprechendes Kaliumthalliumpolyjodid  $TlK_3J_{13}$  zu erhalten, erhielt Er immer nur ein schon von Wilm (1) entdecktes Polyjodid, welches Er, wie der Entdecker,  $KTIJ_4$  und nicht wie Rammelsberg (2)  $K_3Tl_3J_9 + 3 H_2O$  zusammengesetzt fand, nur glaubt Er, daß das Salz noch 2 Mol.  $H_2O$  enthalte. Er hat ferner den beim Fällen einer jodhaltigen Jodkaliumlösung mit essigs. Blei entstehenden Niederschlag (3) genauer untersucht und für denselben eine ziemlich complicirte Formel  $Pb_3C_{36}H_{54}O_{23}K_3J_{17}$  (?) aufgefunden.

J. T h o m s o n (4) bestätigt, daß im Gegensatz zu der gewöhnlichen Annahme, beim Erhitzen einer bei  $30^\circ$  gesättigten Lösung von *krystallisirtem schwefels. Natron* scheidet sich wasserfreies Salz aus, hierbei ein Salz entsteht, das noch 1 Mol. Wasser enthält. Die Existenz dieses Salzes erklärt sich aus der von C o p p e t (5) beobachteten Thatsache, daß das wasserfreie Salz eine Temperaturerhöhung hervorbringt, die selbst den Siedepunkt des Wassers übersteigen kann. Auch die thermische Analyse zeigt,

(1) JB. f. 1864, 251. — (2) JB. f. 1870, 356. — (3) Piffard, JB. f. 1861, 140; Dossios und Weith, JB. f. 1869, 220. — (4) Ber. 1878, 2042. — (5) JB. f. 1874, 42.

dafs das erste Wassermolekül mit bedeutend gröfserer Wärmetönung (2360 cal.) aufgenommen wird als die folgenden 9 Mol., bei deren Aufnahme die Wärmetönung für das einzelne nur 1873 cal. beträgt. Beim Erhitzen des *krystallisirten kohlen. Natrons* scheidet sich gleichfalls ein wasserärmeres Salz ab, welches noch 2 Mol.  $H_2O$  und nicht wie gewöhnlich angenommen wird nur 1 Mol.  $H_2O$  enthält, das aber an trockener Luft sehr leicht noch 1 Mol.  $H_2O$  verliert. Die thermische Untersuchung zeigt, dafs das erste mit einer Wärmeentwicklung von 3382 cal., das zweite mit 2234 cal., das dritte und vierte jedes mit 2109 cal. aufgenommen wird. Die Wassermoleküle sind danach nicht gleich stark gebunden.

R. Godeffroy (1) hat zur Vervollständigung Seiner früheren Untersuchungen (2) über Cäsium- und Rubidiumverbindungen einige neue Doppelsalze dieser Metalle dargestellt. *Cäsium-Palladiumchlorür*  $PdCl_2, 2 CsCl$  krystallisirt aus der wässerigen Lösung in büschelförmig gruppirten Nadeln von dunkelrothbrauner Farbe und schönem Glanz. *Cäsium-Manganchlorür*  $2 (MnCl_2, 2 CsCl) + 5 H_2O$ . Aufser dem krystallinischen Niederschlag der wasserfreien Verbindung, welcher beim Vermischen der salzsauren Lösungen von Manganchlorür und Cäsiumchlorid entsteht, wird noch beim freiwilligen Verdunsten der über dem Niederschlag befindlichen Flüssigkeit ein Salz in kleinen monoklinen Prismen von röthlicher Farbe und obiger Zusammensetzung erhalten. Wird das Salz in Wasser gelöst, so krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten ein Salz  $MnCl_2, 2 CsCl, + 3 H_2O$  in grofsen blafsrothen Krystallen heraus. *Rubidium-Manganchlorür*  $MnCl_2, 2 RbCl + 3 H_2O$  bildet sich beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösungen von Manganchlorür und Rubidiumchlorid in grofsen blafsrothen in Wasser leicht, in Alkohol unlöslichen Krystallen. Aus seiner concentrirten Lösung wird es durch starke Salzsäure wasserfrei als krystallinisches Pulver gefällt. *Rubidium-Cadmiumchlorid*  $CdCl_2, 2 RbCl$  wird beim Eindampfen

(1) Arch. Pharm. [8] 1876, 47. — (2) JB. f. 1876, 227.

der salzsauren Lösungen von Cadmiumchlorid und Rubidiumchlorid als krystallinische Ausscheidung erhalten. Ist jedoch Cadmiumchlorid im Ueberschusse vorhanden, so krystallisirt ein anderes Doppelsalz in langen seideglänzenden harten Nadeln von der Formel  $6 (\text{CdCl}_2, \text{RbCl}) + 3 \text{H}_2\text{O}$ , aus deren Mutterlauge beim Eindampfen zur Trockene und nachherigem Auflösen in Wasser große wohl ausgebildete Prismen eines Salzes  $4 (\text{CdCl}_2, \text{RbCl}) + \text{H}_2\text{O}$  zu erhalten sind. *Rubidium-Quecksilberchlorid*  $\text{HgCl}_2, 2\text{RbCl}$ . Beim Vermischen der neutralen Lösungen beider Salze und Eindampfen erhält man kleine nadelförmige Krystalle des wasserfreien Salzes; wird es in Wasser gelöst und freiwillig verdunstet, so scheiden sich große farblose Prismen des Salzes  $\text{HgCl}_2, 2\text{RbCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  aus; beim Eindampfen der gemischten wässrigen Lösungen gleicher Gewichtstheile Quecksilberchlorid und Rubidiumchlorid bildet sich ein dichter krystallinischer Brei von seideglänzenden Nadeln eines Doppelsalzes  $(\text{HgCl}_2)_2, \text{RbCl}$ . Dasselbe verliert beim Erhitzen auf  $50^\circ$  einen Theil des Quecksilberchlorids und verwandelt sich nach und nach in ein Salz  $\text{HgCl}_2, \text{RbCl}$ . *Rubidium-Goldchlorid*  $\text{AuCl}_3, \text{RbCl}$  entsteht beim Vermischen der nicht zu verdünnten Lösungen als goldgelber Niederschlag, der in Wasser gelöst beim Verdunsten lange goldgelbe prismatische salpeterähnliche Krystalle liefert. Beim Erhitzen gehen sie zuerst in röthlich braunes Rubidium-Goldchlorid über; bei Glühen werden sie leicht vollständig in Rubidiumchlorid und Gold zersetzt. *Cäsium-Goldchlorid*  $\text{AuCl}_3, \text{CsCl}$  krystallisirt in kleinen röthlich gelben nadelförmigen Krystallen, welche in Wasser, Alkohol und Aether schwieriger löslich sind als das Rubidiumsals.

G. Brügelm ann (1) hat noch weitere Angaben über die Darstellung und das krystallographische Verhalten von *Kalk, Strontian und Baryt* im krystallisirten Zustande (2) gemacht. Die Darstellung größerer Krystalle gelingt nur, wenn zwischen 15 bis 20 g betragende Mengen der salpeters. Salse angewandt

(1) Ann. phys. [2] 4, 277. — (2) JB. f. 1877, 243.

werden. Auch isomorphe Mischungen in gut ausgebildeten, allerdings mikroskopischen Krystallen lassen sich auf diese Weise erhalten. Die Spaltbarkeit ist mit den Würfelflächen parallel; die Durchsichtigkeit ist bei gut ausgebildeten Exemplaren eine vollkommene. Treten dagegen Störungen bei der Bildung ein, so entstehen einerseits charakteristische Wachstumserscheinungen andererseits Unebenheiten der Oberfläche, welche die Durchsichtigkeit beeinträchtigen. Das spec. Gewicht der krystallisirten Oxyde wurde gefunden:  $\text{CaO} = 3,251$ ;  $\text{SrO} = 4,750$ ;  $\text{BaO} = 5,722$ , daraus berechnet sich das spec. Volumen  $\text{CaO} = 17,225$ ;  $\text{SrO} = 21,789$ ;  $\text{BaO} = 26,739$ . Es ist bemerkenswerth, daß die von Kopp aufgefundene Thatsache, wonach Verbindungen, welche bei ähnlicher atomistischer Zusammensetzung gleiche Krystallform besitzen, im Allgemeinen sehr nahe dasselbe spec. Volumen haben, gerade hier trotz analoger Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften keine Geltung hat, obgleich dennoch eine Regelmäßigkeit darin besteht, daß die für den Strontian gefundene Zahl, das arithmetische Mittel aus den für Kalk und Baryt gefundenen Werthen ist.

R. Falsbender (1) theilt weitere Beobachtungen über *Doppelsalze des Calciumsulfats mit anderen Salzen* mit. Das früher (2) erwähnte Doppelsalz  $\text{CaSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, 2 \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  existirt nicht, sondern es ist Calcium-Kaliumsulfat, dem mit großer Hartnäckigkeit Chlorkalium anhängt. Außer dem früher erwähnten Doppelsalze  $\text{CaSO}_4, (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  wird beim Eintragen von Kaliumsulfat in eine mit Gyps gesättigte Ammoniumsulfatlösung, oder bei der Digestion des Calcium-Kaliumsulfats mit concentrirter Ammoniumsulfatlösung, oder endlich bei der Digestion von Gyps mit Lösungen von schwefels. Kali und Ammoniak ein Doppelsalz  $\text{CaSO}_4, (\text{KNH}_4) \text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  erhalten. Analoge Natriumsalze scheinen nicht zu existiren, wenigstens waren alle Bemühungen sie zu erhalten vergebens (3); auch

(1) Ber. 1878, 1968. — (2) JB. f. 1876, 231. — (3) Vgl. Ditte, JB. f. 1877, 246.

werden die erwähnten Doppelsalze durch gesättigte Lösungen von Natriumsulfat oder anderer Natriumsalze unter Abscheidung von krystallisirtem Gyps zersetzt. Wird in einer mit Gyps gesättigten Salzlösung durch Eintragen oder Lösen eines anderen Salzes die Löslichkeit des Calciumsulfats verringert, so wird bei gewöhnlicher Temperatur stets Gyps gefällt, werden jedoch kochende Salzlösungen in derselben Weise behandelt, so wird Anhydrit gefällt. Am schönsten gelingt dieser Versuch mit einer mit Kochsalz und Gyps gesättigten Lösung und mit Magnesiumsulfat.

J. H. S. Aumann (1) hat die Versuche von Mallet (2) über die theilweise Reduction der alkalischen Erden durch Aluminium auch auf die *Magnesia* ausgedehnt. Im Kohlentiegel wurde ein Stückchen Aluminiummetall in Magnesia eingebettet, der mit einer Kohlenplatte verschlossene Tiegel in einen größeren Graphittiegel gesetzt, die Zwischenräume mit Kohlenpulver ausgefüllt und auf die höchste mittelst eines Windofens zu erreichende Temperatur erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich die *Magnesia* compacter und härter geworden, konnte übrigens leicht von dem unveränderten Aluminium getrennt werden. An verschiedenen Stellen der Masse wurden durchscheinende Flecken wahrgenommen, welche schon unter schwacher Vergrößerung aus kleinen Kryställchen bestehend sich erwiesen. Beim Lösen in Salzsäure blieben dieselben als mikroskopische farblose transparente Kryställchen von zweierlei Form zurück. Die einen waren dünne hexagonale Schüppchen und bestanden aus reiner Thonerde, die anderen reguläre Octaëder hatten die Zusammensetzung des *Spinells*. Der Gesamtgehalt an Magnesia ergab sich etwas geringer nach dem Glühen als vorher und zeigte, daß ein kleiner Theil der Magnesia durch das Aluminium zu Magnesium reducirt wurde, welches sich bei der hohen Temperatur verflüchtigt hatte.

(1) Chem. News 33, 108. — (2) JB. f. 1877, 251; f. 1876, 238.

J. W. Mallet (1) hat die Bildung von *Stickstoff-Magnesium* beim Verbrennen von Magnesium bei ungenügendem Luftzutritt wahrgenommen. Wenn man brennendes Magnesiumband in einen Porzellantiegel hält, oder noch besser Magnesiumfeile darin bis zur Entzündung erhitzt, so erhält man eine grünlich gelbe Masse, welche auf Zusatz von Wasser oder Alkalien reichlich Ammoniak entwickelt. Nach Ihm lassen sich auf diese Weise von 100 Thl. Magnesium etwa 25 bis 27 Thl. in Nitrid  $Mg_3N_2$  verwandeln.

Pichard (2) theilt als Resultat einer Untersuchung über die *Alkalinität der Magnesiumcarbonate oder Silikate* folgendes mit: Die künstlichen oder natürlichen freien gemischten oder verbundenen Magnesiumcarbonate besitzen eine alkalische Reaction für Lakmuspapier. Es genügt ein Tausendstel Carbonat, um dem Gemenge oder der Verbindung jene Eigenschaft zu ertheilen. 2) Die natürlichen Magnesia enthaltenden Silikate besitzen eine alkalische Reaction, die schon bei wenigen Tausendstel zum Vorschein kommt. 3) Die natürlichen Silikate der Thonerde, des Kaliums, Natriums, Calciums isolirt oder verbunden sind dagegen vollkommen neutral.

L. F. Nilson u. O. Pettersson (3) haben eine ausführliche Abhandlung über Darstellung und Valenz des *Berylliums* veröffentlicht. Die zur Darstellung des Metalls verwendete Beryllerde stammte aus ausländischen Smaragden, welche durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat aufgeschlossen wurden. Das aufgeschlossene Material wurde dann mit Salzsäure behandelt, die Kieselsäure auf dem gewöhnlichen Wege entfernt, die Thonerde zum größten Theil als Alaun abgeschieden und danach mit Ammoniumcarbonat gefällt, die Beryllerde in einem geeigneten Ueberschuß desselben gelöst und sodann durch Kochen in einer großen Platinschale abgeschieden. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt und dann aus der nur noch

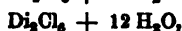
(1) Chem. News 38, 39. — (2) Compt. rend. 87, 797. — (3) Ann. Phys. [3] 4, 554; Ann. chim. phys. [5] 14, 426.



Spuren von Kalk enthaltenden Beryllerde durch Glühen mit Kohlenstoff im Chlorstrom Chlorberyllium dargestellt. Versuche aus demselben das Metall durch Elektrolyse abzuscheiden, scheiterten daran, daß das geschmolzene Chlorid selbst für einen starken Strom undurchdringlich ist; dagegen gelang die Reduction des Chlorids durch metallisches Natrium vollkommen, wenn dieselbe in einem starkwandigen hohlen eisernen Cylinder, der mit einer Schraube luftdicht verschlossen werden konnte, ausgeführt wurde. Wird der Cylinder im Windofen nur bis zur Rothgluth erhitzt, so ist die Reduction eine vollkommene, ohne daß das Eisen angegriffen wird; das metallische Beryllium hat sich hauptsächlich in dem oberen Theil des Kochsalzes als ein Gewebe von meistens mikroskopischen Krystallen angesammelt. Wird jedoch der Cylinder anhaltend bis zum Weißglühen erhitzt, so findet man die Wände desselben angegriffen und im unteren Theile der Schmelze eine schwere krystallinische Legirung von Beryllium mit Eisen. Das metallische Beryllium ist ein graues oder weißlich graues Metall von der Farbe des Stahls oder des Zinns; es ist immer krystallisirt und kommt entweder in kleinen dünnen Flittern oder Dendriten, manchmal sogar in deutlich erkennbaren prismatischen Krystallen oder bisweilen zu kleinen Kugeln geschmolzen vor. Das spec. Gewicht ist bei  $9^{\circ} = 1,9101$ , es ist sehr hart und spröde, der Schmelzpunkt liegt sehr hoch; es erleidet an der Luft keine Veränderung, auch im Sauerstoff oder Schwefeldampf erhitzt, wird es bei Rothgluth noch nicht angegriffen. In der Oxydationsflamme des Bunsen'schen Brenners überzieht es sich mit Oxyd und geht allmählich vollkommen in Beryllerde über. Wasser wird weder bei gewöhnlicher noch höherer Temperatur davon zerlegt, verdünnte Säuren werden jedoch unter stürmischer Wasserstoffentwicklung zersetzt. Im Chlorstrom erhitzt bildete sich unter lebhaftem Erglühen Chlorberyllium, eine kleine Menge von Eisenchlorid und ein unveränderlicher aus Beryllerde bestehender Rückstand, was beweist, daß das angewandte Metall mit etwas Eisen (2,08 Proc.) und einer nicht unbeträchtlichen Quantität Beryllerde (9,99 Proc.) verunreinigt war. Außer diesen und

einer kleinen Menge Kieselsäure (0,99 Proc.) enthielt das Metall keine Verunreinigungen. Zieht man diese Verunreinigungen in Rechnung, so berechnet sich danach das spec. Gewicht des reinen Berylliums = 1,64. Die spec. Wärme desselben (s. den physikalischen Theil S. 70) wurde im Mittel von vier Bestimmungen und unter Berücksichtigung der Verunreinigungen = 0,4084 gefunden. Aus dieser spec. Wärmebestimmung, welche nur mit dem anderthalbfachen des gewöhnlich dem Beryllium beigelegten Atomgewichts eine dem Dulong - Petit'schen Gesetz entsprechende Atomwärme (5,64) liefert; aus der durch diese Annahme sich ergebenden Uebereinstimmung der Molekularvolumina von Thonerde (25,75) und Beryllerde (25,20); aus der mit der der Thonerde (20,3) ziemlich übereinstimmend gefundenen Molekularwärme der Beryllerde (18,68); aus dem Atomvolumen des Berylliummetalls (8,41), welches mit dem des Eisens (7,20), Chroms (7,20), Aluminiums (10,32) nur unter dieser Annahme übereinstimmt, unter Annahme des bisherigen Atomgewichts dagegen ein Atomenvolumen (5,73) ergeben würde, das mit Ausnahme von Bor und Kohlenstoff geringer als das Volumen irgend eines Elements wäre — ziehen Sie den Schluss, daß dem Beryllium das Atomgewicht 13,8 beizulegen sei. Sie betrachten das Beryllium als ein vermittelndes Glied zwischen den Metallen der Aluminiumgruppe und den seltenen Gadolinit- und Ceritmetallen. Wie den Oxyden dieser seltenen Erdmetalle die Formel  $Me_2O_3$  beigelegt werden muß, obgleich dieselben ausgeprägte basische Eigenschaften besitzen, so daß sie Kohlensäure aufnehmen und selbst Dicarbonate bilden können, so dürfen auch jetzt die basischen Eigenschaften der Beryllerde nicht mehr zu Gunsten der Formel  $BeO$  angeführt werden. Auch die Unfähigkeit der Beryllerde einen Alaun zu bilden, findet ein vollkommenes Seitenstück bei diesen seltenen Erden, deren alkalische Doppelsulfate nach der Formel  $3K_2SO_4, Me_2(SO_4)_3$  zusammengesetzt sind, mit denen das Berylliumdoppelsulfat unter Zugrundelegung des neuen Atomgewichts gleichfalls übereinstimmt, nämlich

$(K_2SO_4)_3, Be_3(SO_4)_2 + 6 H_2O$ . Auch die krystallisirten Chlorverbindungen



sowie die Zusammensetzung der Platonitrite und Platojodonitrite der selenigs. Salze u. s. w. weisen der Beryllerde ihren Platz neben denen der andern Sesquioxyde an. Sie erinnern ferner noch an die übereinstimmende Krystallform der Thonerde und Beryllerde, an die Flüchtigkeit des Chlorids, an die Dissociation des Chlorids in wässriger Lösung, an die große Neigung basische Salze zu bilden, an die Eigenschaft der Beryllerde nach dem Glühen in Säuren unauflöslich zu sein, endlich an die übereinstimmende Zusammensetzung der Doppelfluoride von Beryllium und Aluminium



lauter Verhältnisse, welche Ihrer Ansicht nach die Gründe, die man etwa aus dem periodischen Gesetz von Mendelejeff und L. Meyer (1) für die Bivalenz des Berylliums geltend machen wollte, an Zahl und Beweiskraft bedeutend überwiegen.

A. Henze (2) erklärt die eigenthümliche Oxydation des metallischen *Aluminiums* (3), wenn es mit Quecksilber oder dessen Salzen zusammengerieben wird, dadurch, daß das elektropositive Aluminium mit dem elektronegativen Quecksilber ein galvanisches Element bildet, welches die auf dem Metall condensirten Wasserdämpfe zersetzt, in Folge dessen das Aluminium oxydirt wird. Dafür spricht der Umstand, daß man mit trockenem Aluminium und Quecksilber diese Oxydation nicht hervorrufen kann, sowie die Thatsache, daß man diese Oxydation auch mit anderen elektronegativen Metallen hervorrufen kann. Legt man Aluminium auf angefeuchtetes Platin und drückt es ein wenig, so erhält man dieselben federartigen Gebilde von Aluminium-

(1) JB. f. 1870, 9; f. 1871, 5. — (2) Dingl. pol. J. 223, 277. — (3) JB. f. 1874, 268.

oxyd; ebenso gelingt der Versuch mit Silber, Zinn und vielleicht auch mit gut leitender Gaskohle.

C. Jehn (1) hat in Uebereinstimmung mit Casamajor (2) beobachtet, daß wenn *Aluminium* amalgamirt wird, es außerordentlich leicht oxydirt wird. Sowie das mit Quecksilber und angesäuertem Wasser behandelte Metall trocken geworden ist, wachsen weißliche Wülste von Thonerde heraus, zwischen denen sich winzige Quecksilberkugeln wahrnehmen lassen. Dasselbe ist der Fall, wenn Aluminium mit Quecksilber oder Quecksilberchlorid gerieben wurde. Eine erwähnenswerthe Erwärmung oder gar ein Heiß- und Kochendwerden nach Casamajor hat Er dagegen nicht beobachtet.

A. Cossa (3) hat wie früher Horner (4) in verschiedenen Pyromorphiten nun auch in Apatiten, Scheeliten, Osteolithen, in Coprolithen und im Staffelit von Nassau *Didym* und *Cer* sowie *Lanthan* nicht nur spectralanalytisch nachgewiesen, sondern auch in der Form von Oxalaten abgeschieden. Auch im Marmor und in den Knochen wurden von Ihm Ceritmetalle gefunden, so daß es scheint, daß dieselben in der Natur sehr verbreitet sind.

H. G. Greenish (5) hat Angaben über Darstellung und Verunreinigungen des *Ceriumoxalats*, das in die britische Pharmacopoe eingeführt ist, gemacht.

F. Frerichs und F. Smith (6) haben eine ausführliche Abhandlung über *Didym-* und *Lanthanverbindungen* veröffentlicht. Nach einer wesentlich polemischen Einleitung, worin Sie sich gegen die Unzulässigkeit des Clève'schen (7) Verfahrens, aus mehreren von Demselben untersuchten Doppelsalzen des Lanthans und Didyms die Dreierwerthigkeit dieser Elemente abzuleiten, aussprechen, beschreiben Sie zunächst die von Ihnen befolgte Methode zur Abscheidung und Trennung des Lanthans und Didyms. Gepulverter Cerit wurde in bekannter Weise mit

(1) Ber. 1878, 360; Arch. Pharm. [3] 11, 126. — (2) JB. f. 1876, 281. — (3) Ber. 1878, 1837 (Corresp.); Compt. rend. 87, 377. — (4) JB. f. 1872, 341. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 7, 909. — (6) Ann. Chem. 1881, 331. — (7) JB. f. 1874, 257 u. ff.

Schwefelsäure aufgeschlossen und die Lösung mit Oxalsäure gefällt. Das nach dem Glühen unter wiederholtem Aufweichen mit Salpetersäure erhaltene Gemenge von Didymoxyd, Lanthanoxyd und Ceroxyd wurde mit einer großen Menge Wasser (auf 500 g Oxyd etwa 5 l Wasser) mehrere Tage gekocht, und während dieser Zeit eine sehr verdünnte Salpetersäure langsam eingetröpfelt, wodurch die Oxyde des Didyms und Lanthans sich lösten, das Ceroxyd dagegen sich nicht veränderte. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt, abgedampft und nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff durch eine concentrirte Kaliumsulfatlösung gefällt. Aus dem Gemenge von Didym- und Lanthankaliumsulfat wurde durch Zersetzen mit Natriumcarbonat, Lösen der ausgeschiedenen Carbonate in Salpetersäure, Fällen mit Oxalsäure und Glühen ein nur aus Didym- und Lanthanoxyd bestehendes Gemenge erhalten. Zur Trennung der beiden Oxyde wurde entweder das Erk'sche (1) Verfahren befolgt oder die Lösung von Didym- und Lanthannitrat mit soviel Schwefelsäure versetzt, daß nur ein Theil des Lanthans in Sulfat verwandelt werden konnte. Nach einigen Tagen schied sich das durch Alkohol das darin unlösliche Lanthansulfat ab, welches durch Umkrystallisiren zu reinigen war. Die jetzt Didymnitrat vorwiegend enthaltende alkoholische Lösung wurde durch Destillation vom Alkohol befreit und mit so viel Schwefelsäure versetzt, daß auch ein Theil des Didyms in Sulfat überging. Nach 4 bis 5 Tagen wurde wieder durch Alkohol der größte Theil der Sulfate entfernt, die Lösung eingedampft und das trockene Gemenge von Didymnitrat mit wenig Didym- und Lanthansulfat in einem Platintiegel vorsichtig erhitzt, so daß nur das Nitrat zerstört wurde, während die Sulfate unverändert blieben, welche durch Auswaschen mit Eiswasser entfernt werden konnten. Von den auf diese Weise erhaltenen reinen Didym- und Lanthanverbindungen wurden näher untersucht: *Didymplatinchlorid*  $2\text{DiCl}_3 + 3\text{PtCl}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ , durch Vermischen der concentrirten Lösung

(1) JB. f. 1874, 819.

und Abdampfen erhalten. Schöne dunkelorange Tafeln. Das von Marignac (1) beschriebene Doppelsalz  $4 \text{DiCl}_3, 3 \text{PtCl}_4 + 36 \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Di} = 95$ ) und das von Clève (2)  $\text{DiCl}_3, \text{PtCl}_4 + 11 \text{H}_2\text{O}$  konnten Sie nicht erhalten. *Didymgoldchlorid*  $2 \text{DiCl}_3, 3 \text{AuCl}_3 + 21 \text{H}_2\text{O}$ , schöne glänzende gelbe sehr zerfließliche Tafeln. Die beiden Clève'schen Salze  $\text{DiCl}_3, \text{AuCl}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{DiCl}_3, \text{AuCl}_3 + 20 \text{H}_2\text{O}$  wurden gleichfalls von Ihnen nicht erhalten. *Didymoxychlorid*  $\text{DiOCl}$  bildet sich rein beim Glühen von Didymoxyd im Chlorstrom. *Didymzinkbromid*  $2 \text{DiBr}_2, 3 \text{ZnBr}_2 + 36 \text{H}_2\text{O}$ , röthlichbraune, strahlenförmig anschliessende, zerfließliche Nadeln. *Didymnickelbromid*  $2 \text{DiBr}_2, 3 \text{NiBr}_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$ , kleine bräunlich gefärbte Krystalle. *Didymzinkjodid*  $2 \text{DiJ}_2, 3 \text{ZnJ}_2 + 24 \text{H}_2\text{O}$ , kleine gelbe zerfließliche Tafeln. *Didymkaliumjodid* konnte nicht erhalten werden. Es krystallisirte stets reines Jodkalium heraus, während in der Mutterlauge Joddidym blieb. *Didymfluorid*  $2 \text{DiF}_3, 3 \text{HFl}$ , gallertartiger Niederschlag, der zu einer hellrosarothern Kruste eintrocknet. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Fälln mit Kieselflussäure. Ein höheres *Didymoxyd*  $\text{Di}_4\text{O}_9$  von kastanienbrauner Farbe bildet sich beim Einleiten von Sauerstoff in zur Rothgluth erhitztes Didymoxyd bis zur Gewichtsconstanz. *Didymsulfür*  $\text{Di}_2\text{S}_3$ , durch Erhitzen von Didymoxyd im Schwefelkohlenstoffdampf zu erhalten, besitzt eine gelbe, zuweilen bräunliche Farbe und löst sich in Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. *Didymnitrat*  $\text{Di}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , schöne große violette Krystalle, giebt mit anderen Nitraten gut krystallisirbare Doppelsalze. *Didymzinknitrat*  $2 \text{Di}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 69 \text{H}_2\text{O}$ , sehr rasch zerfließende Tafeln. *Didymnickelnitrat*  $2 \text{Di}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 36 \text{H}_2\text{O}$ , große hellgrüne zerfließliche Tafeln. *Didymkobaltnitrat*,  $2 \text{Di}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 48 \text{H}_2\text{O}$ , dunkelrothe äußerst zerfließliche Krystalle. *Didymnitrit* durch Behandeln von Didymchlorid mit Silbernitrit konnte nur in Form einer bräunlich schwarzen klebrigen Flüssigkeit erhalten werden. *Didymhypochlorit*

(1) In der JB. f. 1873, 268 citirten Abhandlung. — (2) JB. f. 1874, 259.

$\text{Di}(\text{GlO})_3$ , dünne beinahe farblose Tafeln, welche sich beim Abdampfen der durch Einleiten von Chlor in durch Wasser suspendirtes Didymhydroxyd entstandenen Lösung bilden. *Didymsulfate*: *Basisches*  $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Di}_2(\text{OH})_6$ , gallertartiger Niederschlag auf Zusatz von Ammoniak zu dem neutralen Salz entstehend. *Sechsfach gewässertes neutrales*  $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$  wird bei der Krystallisation einer stark sauren Lösung in schönen rosafarbenen Krystallen erhalten. *Neunfach gewässertes neutrales*  $\text{Di}_2(\text{SO}_4)_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich beim langsamen Erwärmen einer kalt gesättigten Lösung auf dem Wasserbade in schönen rosarothern Krystallen aus, welche bei  $200^\circ$  nur zwei Drittel ihres Krystallwassers verlieren. Saure Sulfate zu erhalten gelang nicht. *Didymselenat*  $\text{Di}_2(\text{SeO}_4)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , schöne rosenrothe Prismen. Cleve beschrieb Salze mit 5, 8 und 10 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . *Didymoselenit*  $\text{Di}_2(\text{SeO}_3)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ , gallertiger zart roth gefärbter Niederschlag, nach Clève  $\text{Di}_2(\text{SeO}_3)_3$ ,  $\text{SeO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . *Monodidymphosphat*  $\text{DiPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , weißer oder röthlicher Niederschlag. *Didymtriphosphat*  $\text{Di}_2(\text{PO}_4\text{H})_3$ , *Didympyrophosphat*  $\text{Di}_2(\text{P}_2\text{O}_7\text{H})_3$  und *Didymmetaphosphat*  $\text{Di}_2(\text{PO}_3)_3$  sind der vorhergehenden Verbindung außerordentlich ähnlich. *Didymphosphit*  $\text{Di}_2(\text{PO}_2\text{H})_3$  gleicht ebenfalls den Phosphaten vollständig. *Didymarsenat*  $\text{Di}_2(\text{AsO}_4\text{H})_3$ , blafsrosarother gelatinöser Niederschlag, der auf dem Wasserbade zu einer spröden durchsichtigen Masse eintrocknet. *Didymarsenit*  $\text{Di}(\text{AsO}_3\text{H})_3$ , weißes körniges Pulver. *Didymchromat*  $\text{Di}_2(\text{CrO}_4)_3$ , körnig krystallinisches gelbes Pulver. *Didymmanganat*  $\text{Di}_2(\text{MnO}_4)_3$ , schwarzes Pulver, in Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe löslich. *Didympermanganat*  $\text{Di}(\text{MnO}_4)_3 + 21 \text{H}_2\text{O}$ , röthlichbraunes krystallinisches Pulver. *Didymborat*  $\text{Di}_2(\text{Bo}_4\text{O}_7)_3$ , weißer gelatinöser Niederschlag, zu einer spröden rosenrothen Kruste eintrocknend. *Didymmolybdänat*  $\text{Di}(\text{MoO}_4\text{H})_3$ , blafsrother gelatinöser Niederschlag. *Didymwolframat*  $\text{Di}_2(\text{WoO}_4)_3$ , gelatinöser Niederschlag, trocknet zu einer durchsichtigen rosenrothen Masse ein. — *Lanthanplatinchlorid*  $2 \text{LaCl}_3$ ,  $3 \text{PtCl}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$ , große orangefarbene viereckige sehr lösliche Tafeln nach Marignac (1)  $4 \text{LaCl}_3$ ,  $3 \text{PtCl}_4$

(1) In der JB. f. 1878, 268 citirten Abhandlung.

+ 36 H<sub>2</sub>O (La=92), nach Clève (1) LaCl<sub>3</sub>, PtCl<sub>4</sub> + 18 H<sub>2</sub>O. *Lanthangoldchlorid* 2 LaCl<sub>3</sub>, 3 AuCl<sub>3</sub> + 21 H<sub>2</sub>O, glänzende hygroskopische, aber nicht vollständig zerfließliche Tafeln, nach Clève LaCl<sub>3</sub>, AuCl<sub>3</sub> + 10 H<sub>2</sub>O. *Lanthanoxychlorid* LaOCl, wird unrein durch Erhitzen von Lanthanchlorid an der Luft, reiner durch Erhitzen von Lanthanoxyd im Chlorstrom erhalten. Weisse, beim Kochen mit Wasser nur spurenweise lösliche Verbindung. Wird es im Ueberschuss (?) mit Didymoxychlorid gekocht, so wirkt das durch die Zersetzung des letzteren beim Kochen mit Wasser neben unlöslichem Didymoxyd entstehende lösliche Didymchlorid so auf das Lanthanoxychlorid, daß Didymoxyd und lösliches Lanthanchlorid entsteht, so daß schliesslich in der Lösung nur Lanthan vorhanden ist. Man kann dieses Verhalten zu einer Trennung der beiden Basen benutzen. *Lanthansinkbromid* 2 LaBr<sub>3</sub>, 3 ZnBr<sub>2</sub> + 39 H<sub>2</sub>O, *Lanthannickelbromid* 2 LaBr<sub>3</sub>, 3 NiBr<sub>2</sub> + 18 H<sub>2</sub>O gleichen den entsprechenden Didymsalzen vollkommen. *Lanthansinkjodid* 2 LaJ<sub>3</sub>, 3 ZnJ<sub>2</sub> + 27 H<sub>2</sub>O, kleine weisse, sehr lösliche und zerfließliche Nadeln. *Lanthanwasserstofffluorid* 2 LaF<sub>3</sub>, 3 HF voluminöser Niederschlag, durch Fällen mit Flußsäure oder Kieselwasser zu erhalten. Nach Clève entsteht hierbei die Verbindung 2 LaF<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. *Lanthansulfür* La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, bräunlich graues, durch Wasser und Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzbares Pulver. *Lanthansinknitrat* 2 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 3 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 69 H<sub>2</sub>O. *Lanthannickelnitrat* 2 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 3 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 36 H<sub>2</sub>O, sehr lösliche Krystalle. *Lanthanhypochlorit* La(ClO)<sub>3</sub>. Leitet man Chlor in Wasser, in welchem Lanthanoxydhydrat suspendirt ist, so fällt nach einiger Zeit ein krystallinisches Pulver aus, das sich bei fortgesetztem Einleiten wieder löst und beim Verdampfen leicht lösliche glänzende Tafeln giebt. *Lanthansulfate*: *Basisches* La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>La<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>, weisser voluminöser Niederschlag. *Sechsfach gewässertes neutrales* La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 6 H<sub>2</sub>O, entsteht beim Vermischen einer con-



concentrirten Lösung von Lanthansulfat und dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure. Beim Abdampfen auf dem Wasserbad scheiden sich schöne Krystalle des zweifach gewässerten Salzes (?) aus. *Lanthanselenat*  $\text{La}_2(\text{SeO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ , farblose in Wasser lösliche Prismen. *Lanthanselenit*  $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich auf Zusatz von Alkohol zu der Mischung concentrirter Lösungen von Lanthansulfat und seleniger Säure aus. Das von Clève beschriebene Salz  $\text{La}_2(\text{SeO}_3)_3, 3\text{SeO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  konnten Sie nicht erhalten. *Lanthanmonophosphat*  $\text{LaPO}_4$ , *Lanthantriposphat*  $\text{La}_2(\text{PO}_4\text{H})_3$ , *Lanthanpyrophosphat*  $\text{La}_2(\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_2)_3$ , *Lanthanmetaphosphat*  $\text{La}(\text{PO}_3)_3$ , *Lanthanphosphit*  $\text{La}(\text{PO}_3\text{H})_3$ , farblose gallertartige Niederschläge. *Lanthanarsenat*  $\text{La}_2(\text{AsO}_4\text{H})_3$ , gelatinöser Niederschlag. *Lanthanarsenit*  $\text{La}_2(\text{AsO}_3\text{H})_3$ , krystallinisches Pulver. *Lanthanchromat*  $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$ , gelber körniger krystallinischer Niederschlag. *Lanthanmanganat*  $\text{La}_2(\text{MnO}_4)_3$ , grauschwarzes Pulver. *Lanthanpermanganat*  $\text{La}(\text{MnO}_4)_3 + 21\text{H}_2\text{O}$ , braunes Pulver. *Lanthanborat*  $\text{La}_2(\text{Bo}_4\text{O}_7)_3$ , *Lanthanwolframat*  $\text{La}_2(\text{Wo}_4\text{O}_{11})_3$ , *Lanthanmolybdäat*  $\text{La}(\text{Mo}_4\text{O}_{11}\text{H})_3$ , gallertige Niederschläge. *Lanthancyanid*  $\text{La}(\text{CN})_3$ , gelatinöser Niederschlag, der zu einer dichten Kruste eintrocknet. Mit anderen Metallecyaniden giebt es schön krystallisirende Doppelsalze.

P. T. Clève (1) sucht in einer Erwiderung das Unwahrscheinliche mancher der von Frerichs und Smith gemachten Angaben über die Zusammensetzung der von Ihnen untersuchten Verbindungen darzuthun. Nach Ihm sind die Chlorplatinate nach der Formel  $\text{La}_2\text{Cl}_6, 2\text{PtCl}_4 + 27\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Di}_2\text{Cl}_6, 2\text{PtCl}_4 + 21\text{H}_2\text{O}$ , die Niederschläge, welche Fluorwasserstoffsäure erzeugt, nach der Formel  $\text{La}_2\text{F}_6, \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Di}_2\text{F}_6, \text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt; das braune Didymsuperoxyd konnte Er nicht erhalten, eben so glaubt Er, daß die Hypochlorite, da die Lösungen filtrirt und eingedampft wurden, unmöglich solche Verbindungen sein können, und in ähnlicher Weise hält Er die beschriebenen Manganate und Permanganate für bloße Gemenge von Mangan-

(1) Ber. 1878, 910; Bull. soc. chim. [2] 33, 492.

hyperoxyd mit Lanthan und Didymoxyd. Die basischen Sulfate enthalten  $R_2O_3 : SO_3$ , für Didym = 5 : 3, für Lanthan = 3 : 1, das Didymsulfat konnte Er nur mit  $8H_2O$ , das Lanthanseleniat nur mit  $6H_2O$  krystallisirt erhalten. Die Zusammensetzung für die Phosphate =  $R_2(HPO_4)_3$  hält Er auch nicht für möglich, da sogar freie Phosphorsäure neutrales Phosphat gäbe; auch die Angaben über die pyrophosphors., arsenigs., chroms. und bors. Salze kann Er nicht bestätigen; das Lanthancyanid hält Er für Lanthanhydrat oder Carbonat.

F. Frerichs (1) antwortet darauf und hält zunächst für die Wasserstofffluoride, die Borate und für das Lanthancyanid Seine Angaben aufrecht.

Lecoq de Boisbaudran (2) hat das *Atomgewicht des Galliums*, das eine Mal durch Erhitzen des Galliumammoniakalauns, das andere Mal durch Erhitzen des Nitrats bestimmt und als Mittel Seiner Versuche die Zahl 69,865 dafür erhalten. Derselbe (3) hat ferner Angaben über *Legirungen des Galliums mit Aluminium* gemacht. Die aluminiumreichen Legirungen erhält man am besten durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle bei Temperaturen, welche bis zur Rothgluth gehen dürfen, sie sind fest, aber brüchig und wenig consistent, an der Luft verändern sie sich nicht merkbar, zersetzen jedoch schon kaltes, noch rascher warmes Wasser, indem Wasserstoff entweicht und ein chokoladebraunes Pulver, das sich jedoch später in weiße Flocken von Thonerde umwandelt, sich abscheidet. Beinahe das gesamte Gallium wird in Form von Kügelchen abgeschieden, welche fast vollkommen frei von Aluminium zu sein scheinen. In der Kälte löst das überschmolzene Gallium gleichfalls Aluminium auf und bildet damit flüssige oder teigige Legirungen, welche an der Luft wenig oxydirbar sind, aber das Wasser noch leichter zersetzen als die festen.

Lecoq de Boisbaudran und E. Jungfleisch (4)

(1) Ber. 1878, 1151. — (2) Compt. rend. 88, 941; Bull. soc. chim. [2] 88, 38; Chem. News 37, 188. — (3) Compt. rend. 88, 1240. — (4) Compt. rend. 88, 475; Phil. Mag. [5] 5, 318.

haben ein Verfahren zur Ausziehung des *Galliums* aus den Erzen mitgetheilt. Die Blende wird vollständig geröstet und die Masse mit so viel Schwefelsäure ausgezogen, daß beinahe alles Zink sich löst, jedoch immer noch genug davon in der Form von basischem Salz hinterbleibt. Der alles Gallium enthaltende Rückstand wird in überschüssiger Schwefelsäure gelöst und nach Reduction von Eisenoxysalz durch metallisches Zink so lange mit Sodalösung fractionirt gefällt, als noch Gallium mittelst des Spectroskops im Niederschlag wahrzunehmen ist; die galliumhaltigen Niederschläge werden aufs Neue in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Zink reducirt, einer zweiten fractionirten Fällung mit Sodalösung unterworfen und dieses Verfahren noch mehrere Male wiederholt. Die schliesslich erhaltenen Niederschläge werden wieder in Schwefelsäure gelöst, zur Verjagung der freien Säure abgedampft und der Rückstand mit viel Wasser gekocht, wobei sich etwas Titansäure ausscheidet; die noch stark saure Lösung wird dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat mit essigsaurem Ammoniak versetzt und das Zink mit dem Gallium durch nochmalige Behandlung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Metallsulfide werden hierauf wieder in Schwefelsäure gelöst und wird aus dieser Lösung durch eine sorgfältige fractionirte Fällung mit Natriumcarbonat der grösste Theil des Zinks entfernt. Nachdem man den Niederschlag diesmal genau in der nöthigen Menge Schwefelsäure gelöst hat, scheidet man durch Schwefelwasserstoff noch wenig Cadmium, Blei, Indium, Zink u. s. w. ab und bringt die mit viel Wasser verdünnte Lösung zum Kochen. Der voluminöse, aus basischem Galliumsulfat bestehende Niederschlag wird noch heiss filtrirt und auf der Stelle mit heissem Wasser gewaschen, da er sich sonst beim Erkalten wieder in der Mutterlauge lösen würde. Dieses basische Salz wird leicht von Kalilauge gelöst, wobei das noch vorhandene Eisen und ein Theil des Indiums zurückbleibt; der Rest des letzteren läßt sich aus der kaum mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung vollends durch Schwefelwasserstoff entfernen. Man führt hierauf durch Kochen mit einer grossen Menge Wasser das Gallium wieder in das unlös-

liche basische Salz über und isolirt es schliesslich als Metall durch Elektrolyse der alkalischen Lösung des basischen Salzes, wobei sich die Stärke des Stroms nach dem Zustand der Flüssigkeit richtet. Auch muss die negative Elektrode gegenüber der positiven verhältnissmässig klein sein, wenn eine günstige Abscheidung des Metalls erfolgen soll. Es schlägt sich hierbei in der Kälte in fadenförmigen Krystallen, welche manchmal eine Länge von 3 cm erreichen, nieder, in einer mehr als 30° warmen Lösung zerfliesst es in Tropfen, welche sich am Fuss der Elektrode ansammeln. Auf diese Weise gelang es Ihnen, 62 g rohen Galliums bei der Verarbeitung von 4300 kg der Blende von Benzberg zu erhalten. Das flüssige Metall wird durch dichte Leinwand gepresst und durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure und mehrmaliges Krystallisirenlassen gereinigt.

In einer zweiten Mittheilung machen Dieselben (1) noch einige Angaben über die Eigenschaften des reinen Metalls und mehrerer Verbindungen desselben. Im krystallisirten Zustande erhält man es leicht, wenn man in das geschmolzene und auf 10 bis 15° abgekühlte Metall ein Stückchen festes Gallium einführt. Schon nach wenigen Sekunden erhält man Oktaëder mit kaum angedeuteter Endfläche und wegen der Krümmung der Fläche schwer zu messen. Wenn man die Krystalle nicht schnell entfernt, so erhitzt sich das Metall bis nahe seinem Schmelzpunkt, wodurch die Erstarrung verlangsamt wird und sich die Endfläche so stark entwickelt, dass tafelförmige Krystalle entstehen. Es ist ein hartes und wenig dehnbares Metall, unter dem Hammer streckt es sich etwas, wird aber bald brüchig und zerbröckelt. Kleine Stücke ergeben eine beträchtliche Festigkeit, die selbst noch bei einer dem Schmelzpunkt nahen Temperatur vorhanden ist. Dünne Bleche lassen sich mehrmals biegen ohne zu zerbrechen. Ungeachtet seiner verhältnissmässig grossen Härte färbt es ab und giebt auf Papier einen bläulich grauen Strich; es behält seinen Glanz an der Luft und

(1) Compt. rend. 88, 577.

wird auch von kochendem Wasser nicht verändert. Das geschmolzene Gallium ist weiß von der Farbe des Zinns oder Silbers, erstarrt besitzt es einen bläulich grünen Reflex. Das mittelst Elektrolyse bereitete Metall decrepitiert, wenn man es in heißes Wasser wirft, indem Gasblasen entweichen; das aus einer warmen Lösung abgeschiedene bläht sich in heißem Wasser auf und nimmt das Aussehen von Ammoniumamalgam an, durch Kneten unter heißem Wasser löst es sich in flüssiges Gallium von der gewöhnlichen Form überführen. Sie glauben dieses Verhalten einer Legirung mit einem Alkalimetall zuschreiben zu müssen. Die schon früher beobachtete auffallende leichte Löslichkeit in Ammoniak constatiren Sie aufs Neue. Sie haben ferner noch die Verbindungen von Chlor, Brom und Jod dargestellt. Das Metall wird in der Kälte von Chlor lebhaft und unter Wärmeentwicklung angegriffen unter Bildung eines gelblichen (im reinen Zustande wahrscheinlich farblosen) krystallinischen, bei 70 bis 76° schmelzenden *Chlorids*. Brom wirkt weniger energisch. Das gebildete *Bromid* ist weiß, krystallinisch, zerflüßlich und weniger flüchtig und schmelzbar als das Chlorid. Zur Darstellung des *Jodids* muß man etwas erwärmen; es ist gleichfalls krystallinisch und scheint sich beim Erhitzen theilweise zu zersetzen. Sein Schmelzpunkt und Siedepunkt liegt noch höher als der des Bromids.

Auch A. Dupré (1) hat einige Untersuchungen über das *Gallium* veröffentlicht. Er zeigt zunächst, daß es der directen Oxydation durch Sauerstoff schwer zugänglich ist. Bei 260° übt reiner und trockener Sauerstoff keine merkbare Wirkung auf dasselbe aus, erst bei Rothgluth verliert es seinen Glanz, indem es sich mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt, die jedoch das darunter liegende Metall vor weiterer Oxydation schützt. Von starker, vorher von salpetriger Säure befreiter Salpetersäure wird es in der Kälte nicht angegriffen, bei 40 bis 50° findet dagegen die Lösung statt. Beim Abdampfen erhält man das *Nitrat* in

(1) Compt. rend. 73, 720.

Form einer weissen, sehr zerfließlichen Masse, welche immer noch Salpetersäure einschliesst. Beim Erhitzen im Luftstrom auf  $200^{\circ}$  verliert es 68,8 Proc., was auf das Nitrat eines Sesquioxids hindeutet. Das zurückgebliebene *Galliumoxyd* ist eine weisse zerreibliche Masse, welche im Wasserstoff bis zur Rothgluth erhitzt sublimirt und theilweise sich reducirt, indem wahrscheinlich ein niederes Oxyd des Galliums entsteht, welches in Schwefelsäure gelöst die Chamäleonlösung reducirt und sich auch von der Lösung des schwefelsauren Galliumoxyds dadurch unterscheidet, dass es mit Ammoniumsulfat keinen krystallisirten Alaun giebt. Bei lebhafter Rothgluth scheint auch eine Reduction zu Metall einzutreten.

M. Delafontaine (1) hat Seine Untersuchungen über das *Terbium* und dessen Verbindungen veröffentlicht. Als bestes Material zur Darstellung desselben dienten Ihm der *Samaraki* von Nord-Carolina, indem darin die Erbin- und Yttererde in geringerer Menge als im Gadolinit enthalten sind, während die Terbinerde verhältnissmässig reichlich darin vorkommt. Auch gelang es Ihm nicht, Cer darin nachzuweisen, die Gegenwart des Lanthans ist gleichfalls zweifelhaft, dafür tritt das Didym in bemerkenswerther Menge auf. Zur Darstellung der Terbinerde bediente Er sich folgenden abgekürzten Verfahrens, das sich auf zwei schon bekannte Thatsachen gründet: 1) dass die *Formiate* des Lanthans, Didyms und Cers sehr schwer löslich in Wasser sind, während die *Formiate* des Yttriums und Erbiums erst aus der syrupförmigen Lösung wavelitartig krystallisiren und sich beim Glühen ausserordentlich aufblähen; 2) dass die *Oxalate* des Lanthans und Yttriums viel weniger löslich in concentrirter Salpetersäure sind als die des Didyms. Nachdem man die Erden der Cermetalle mittelst schwefelsaurem Kali getrennt hatte, wurde die Yttererde und deren Verwandte in Salpetersäure gelöst und die syrupförmige Lösung mit einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat versetzt, wonach am anderen Tag ein krystalli-

(1) N. Arch. ph. nat. 61, 273; Ann. chim. phys. [5] 14, 298.

nischer Niederschlag sich gebildet hatte. In der klaren Flüssigkeit sowohl wie in dem Niederschlag wurden dann die Oxyde der Erden mittelst oxalsauren Ammoniaks getrennt, die aus dem unlöslichen Doppelsulfat, das auch in reinem Wasser nur schwierig sich löst, erhaltenen Erden waren dunkelgelb, die aus dem löslichen Sulfat hergestellten waren zwar auch gelb, besaßen aber eine viel hellere Nuance. Es wurden vorzugsweise die dunkelgelben Erden, worin die Terbinerde anzunehmen war, näher untersucht. Die concentrirte salpetersaure Lösung, welche nur ein sehr schwaches Didymspectrum zeigt, wird mit einem großen Ueberschuß starker Salpetersäure vermischt und eine heiße concentrirte Oxalsäurelösung bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags hinzugetröpfelt. Nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit decantirt und aufs Neue einer fractionirten Fällung unterworfen und so ein drittes, viertes und fünftes Mal. Die vereinigten Niederschläge werden calcinirt, aufs Neue in Salpetersäure gelöst und einer Reihe fractionirter Fällungen mit Oxalsäure unterworfen. Die auf diese Weise gereinigten Erden werden in kleinen Quantitäten in verdünnte Ameisensäure geworfen und die klare Lösung erhitzt und wenig concentrirt. Der sich hierbei ausscheidende weiße pulverförmige nicht krystallinische Niederschlag giebt beim Glühen eine Base von tief orangegelber Farbe; die Lösung, woraus er sich niedergeschlagen, liefert gleichfalls eine gelbe nur etwas hellere Base. Man löst die erstere wiederholt in Ameisensäure und fällt sie durch Concentration, bis der Procentgehalt des Salzes an Erde mehr als 60 beträgt. Man hat dann die reine Terbinerde. Das Atomgewicht der Terbinerde hat Er vorläufig gleich 114 bestimmt. Das oxalsaure Salz hinterläßt beim Glühen 58,74 Proc., das ameisensaure 60,56 Proc., das essigsaure 42,56 Proc. Erde. Das *Terbiumformiat* ist ein weißes Pulver oder besser es schlägt sich auf den Gefäßen als eine nicht krystallinische sehr adhärenzte Kruste nieder; beim Glühen verbrennt es, ohne sich aufzublähen; es löst sich in etwa der 30fachen Menge kalten Wassers, scheint dagegen in heißem nicht mehr löslich zu sein. Das *Terbiumacetat* krystallisirt leicht in kleinen farbigen durchsichtigen Pris-

men, es ist weniger löslich als das Didymacetat, das sich erst aus einer syrupförmigen Lösung abscheidet. Es läßt sich nicht vollständig ohne Zersetzung trocknen. Seine Formel ist  $\text{TrO}, \text{H}_2\text{O} + 2\frac{2}{5} \text{H}_2\text{O}$ . Es verkohlt bei einer unterhalb der Rothgluth liegenden Temperatur und verbrennt langsam wie Stärke. Die geringe Löslichkeit des Formiats, die Farbe der Terbinerde und die Thatsache, daß es ein unlösliches Doppelsalz mit Natriumsulfat bildet, könnte zu der Annahme führen, daß hier nur eine Mischung von Lanthan und Didym vorliege. Allein die Bildung eines Oxalats bei überschüssiger starker Salpetersäure schließt die Möglichkeit der Gegenwart von Lanthan, das Verhalten vor dem Spectroskop die des Didyms gänzlich aus. Auch sein Atomgewicht, die Farblosigkeit und verschiedene Löslichkeit der Formiate, Acetate und Sulfate lassen eine Verwechslung der Terbinerde mit der Erbinerde nicht zu. Neben der Terbinerde befindet sich wahrscheinlich noch eine andere Erde, welche sowohl in der Farbe als auch im übrigen Verhalten große Aehnlichkeit mit der Terbinerde besitzt und sich von derselben nur durch das geringere Atomgewicht unterscheidet.

Dieselbe besteht in der That, wie Er (1) in einer späteren Mittheilung auf Grund genauerer Versuche bestimmter nachweist, aus dem Oxyd eines neuen Metalls der Yttriumgruppe, das Er zu Ehren von Philipp Plantamour *Philippium* (Pp) nennt und das folgende charakteristische Eigenschaften besitzt. In der Voraussetzung, die Philipperde sei ein Protoxyd, liegt ihr Atomgewicht zwischen 90 und 95. Ein genauerer Werth läßt sich vor der Hand noch nicht angeben, da es bis jetzt noch nicht möglich ist, zu erkennen, ob die Philipperde vollkommen frei von Yttererde ist und auch die Erbinerde mit solcher Zähigkeit anhaftet, daß eine Trennung von derselben noch nicht vollkommen gelang. Das *Formiat* krystallisirt sehr leicht in kleinen glänzenden rhomboidalen Prismen, weniger löslich als die ameisen-

(1) Compt. rend. 87, 559; Chem. News 33, 202



saure Yttererde, welche sich in warzenförmigen Krytallen aus der syrupförmigen Mutterlauge abscheidet. Von der Terbinerde unterscheidet es sich durch die gröfsere Löslichkeit des Natriumsulfatdoppelsalzes in einer concentrirten Lösung von Natriumsulfat. Das *Philippiumoxalat* ist löslicher in Salpetersäure als das Terbiumsalz, aber weniger löslich als das Yttriumsalz. Das Philippiumnitrat nimmt nach der Lösung eine tiefgelbe Farbe an, während die salpetersauren Lösungen von Yttrium und Terbium farblos bleiben. Die Philippiumsalze sind farblos; die Erde selbst wird weifs in einem Strom von Wasserstoff oder beim Glühen, wird aber wieder gelb, wenn man sie beim Abkühlen der Luft aussetzt. Im Spectroskop zeigt eine concentrirte Lösung von Philippium im Indigblau einen sehr auffallenden intensiven Absorptionsstreifen, von der Wellenlänge  $\lambda = \text{ca. } 450$ , welchen weder die Lösungen von Yttrium, Erbium und Terbium zeigen. In dem Grün finden sich zwei schmalere Streifen, von denen der brechbarere, wie auch ein sehr schwacher in dem Blau, dem Erbium, der weniger brechbare in den grünen Strahlen vielleicht dem Philippium angehört. Im Roth endlich findet sich wenigstens ein feiner Streifen, den Er noch nicht zu identificiren vermochte. Bei Anwendung von directem Sonnenlicht beobachtete Er in Terbiumlösungen einen sehr ausgesprochenen Streifen im Violet, nur halb so breit als der Philippiumstreifen, von welchem Er glaubt, dafs derselbe einem weiteren Element zugehöre. Das Philippium scheint auch in dem Sipylit vorzukommen, wenigstens hat W. G. Brown (1) bei der Analyse des Sipylits, nachdem die Metalle der Cergruppe von denen der Yttriumgruppe in bekannter Weise getrennt waren, mit der Lösung der letzteren ein deutliches Absorptionsspectrum aus 13 Streifen bestehend erhalten, von denen ein schwacher im Roth ( $\lambda = 670,5$ ) und besonders ein tief schwarzer im Blau

(1) Chem. News 33, 269.

( $\lambda = 4580$  bis  $4490$ ) mit dem von Delafontaine für das Philippium beobachteten Absorptionsstreifen übereinstimmt.

Noch ein weiteres Metall *Decipium* (Dp.) wurde von M. Delafontaine (1) bei seinen fortgesetzten Untersuchungen über die Erden des Samarskit entdeckt. Es nähert sich in seinen Eigenschaften den Metallen der Cergruppe. Sein Oxyd hat annähernd das Aequivalentgewicht 122 (wenn DpO). Die Trennung von dem Didym ist noch nicht vollständig genug gelungen, um sich zu versichern, daß es weiß ist. Seine Salze sind farblos, das Acetat krystallisirt leicht und scheint weniger löslich als das Didymacetat, dagegen mehr als das Terbiumacetat; das Kaliumdecipiumsulfat ist nur wenig löslich in Kaliumsulfat, aber leicht in Wasser. Das Nitrat giebt eine Lösung, welche ein aus wenigstens drei Streifen im Blau und Indigo bestehendes Absorptionsspectrum zeigt; zu dessen scharfer Erkennung übrigens directes Sonnenlicht nothwendig ist. Der brechbarste Strahl ist etwas schmaler als der des Philippiums; die mittlere Wellenlänge entspricht nahe 416. Er befindet sich nahezu in der Mitte zwischen G und H der Fraunhofer'schen Linien. Weder Didym noch Terbium geben einen Streifen in dieser Region. Der zweite Decipiumstreifen ist schmaler  $\lambda = 478$ . Er befindet sich nahezu an derselben Stelle wie ein Didymstreifen, ist aber intensiver und schwärzer als dieser. Danach wären jetzt in dem *Samarskit* von Nordcarolina folgende Erden als eigenthümlich nachgewiesen:

| Erde,          | farbe     | YO  | = 74;          | kein Absorptionsstreifen. |
|----------------|-----------|-----|----------------|---------------------------|
| Erbinerde,     | rosa      | ErO | = 180;         | $\lambda = 520$ bis 522.  |
| Terbinerde,    | orange    | TrO | = 114;         | $\lambda =$ circa 400.    |
| Philippinerde, | gelb      | PpO | = 90;          | $\lambda =$ circa 449.    |
| Decipinerde,   | weiß (?)  | DpO | = 122;         | $\lambda =$ circa 416.    |
| Thorerde,      | weiß      | ThO | = 267,5;       | kein Streifen.            |
| Didymerde,     | bräunlich | DiO | = 112 bis 114; | $\lambda = 372$ bis 377.  |

M. Delafontaine (2) hält es ferner für wahrscheinlich,

(1) Compt. rend. 68, 682; Chem. News 28, 228. — (2) Compt. rend. 68, 634.

dafs auch das *Didym* des Cerits kein einfacher Körper ist, insofern als die Lösungen des Didyma aus dem Samarskit ein weniger vollständiges Absorptionsspectrum geben. Besonders ist dies der Fall für eine Gruppe von vier Streifen, welche sich in dem weniger brechbaren Theile des Blaus befinden und bei dem Didym aus dem Samarskit trotz der verschiedenartigsten Abänderung der Versuche niemals wahrnehmbar sind. Auch ein im Indigo gelegener Streifen von der Wellenlänge 444 ist weniger intensiv als in dem Spectrum des Didyma aus dem Cerit. Da Ihm directe Versuche ergaben, dafs diese Streifen durch die Gegenwart von Terbium oder Decipium nicht verschwinden oder abgeschwächt werden, so hält Er es für wahrscheinlich, dafs das Didym des Cerits ein neues Element enthält, welches durch eben diese Streifen charakterisirt werde.

M. C. Marignac (1) hat die Erden des *Gadolinit*s näher untersucht und das Vorkommen der *Terbinerde*, die bekanntlich von Bunsen und Bahr (2) und in neuerer Zeit von Clève und Höglund (3) geleugnet wurde, bestätigt. Das Atomgewicht des Terbiums wurde von Ihm gleich 99 oder 148,5, je nachdem man die Formel  $\text{TrO}$  oder  $\text{Tr}_2\text{O}_3$  annimmt, bestimmt. Es ist dies jedoch nur ein approximativer Werth, da es Ihm nicht gelang, es vollkommen frei von Erbium zu erhalten. Mäfsig geglüht besitzt das Oxyd eine tief orangegelbe Farbe, im Wasserstoffstrom erhitzt entfärbt es sich jedoch vollständig, ebenso bei sehr starkem Glühen, im letzteren Falle oxydirt es sich nicht wieder beim Erhitzen an der Luft. Es löst sich langsam aber vollständig in den verdünntesten Säuren, in Salzsäure unter Entwicklung von Chlor; seine Lösungen sind farblos und besitzen wahrscheinlich kein Absorptionsspectrum; das Sulfat bildet farblose, mit Yttrium-, Erbium- und Didymsulfat isomorphe Krystalle,  $\text{Tr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$ . Er hatte bei diesen Untersuchungen eine kleine Menge von Erbinerde erhalten, welche bei einer später (4)

(1) N. Arch. ph. nat. 61, 283; Ann. chim. phys. [5] 14, 247; Chem. News 33, 215. — (2) JB. f. 1866, 179. — (3) JB. f. 1873, 263 und Bull. soc. chim. [2] 19, 193 u. 289. — (4) N. Arch. ph. nat. 64, 97; Compt. rend. 67, 578.

damit vorgenommenen Untersuchung aus einer Mischung zweier bestimmter Oxyde bestehend sich erwies. Das eine davon von einer Rosafarbe und ein sehr charakteristisches Absorptionsspectrum gebend, kann den Namen Erbinerde beibehalten. Das andere dagegen ist eine neue Erde, für welche Er den Namen *Ytterbinerde* vorschlägt, um durch seine Farblosigkeit an Yttererde und durch sein hohes Aequivalentgewicht an die Erbinerde zu erinnern. Die Salze der neuen Erde sind farblos, das *Nitrat* zersetzt sich in der Hitze ohne jede Färbung; seine Lösungen geben nach *Soret* keine Absorptionsstreifen, weder im gewöhnlichen noch ultravioletten Spectrum. Von Säuren wird sie weniger angegriffen als die anderen Erden dieser Gruppe. Das *Sulfat* gleicht dem des Yttriums und Erbiums, es löst sich leicht und ohne Rückstand in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat und bildet selbst beim Kochen damit keinen Niederschlag. Eine neutrale Lösung des Chlorids wird, wenn nicht zu concentrirt, von unterschwefligs. Natron nicht gefällt. Ist die Lösung concentrirt und enthält sie Erbium, so entsteht ein Niederschlag, welcher reicher an Erbium ist als die Basen, die in Lösung bleiben. Das durch überschüssiges Kalihydrat gefüllte Oxydhydrat löst sich leicht beim Einleiten von Chlor. Sein *Formiat*  $\text{Yb}_2(\text{CHO}_2)_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$  ist in weniger als seinem gleichen Gewichte Wasser löslich, es krystallisirt warzenförmig wie die Formiate des Yttriums und Erbiums; es zersetzt sich in der Hitze unter Aufblähen. Das Atomgewicht des Ytterbiums nimmt Er vorläufig gleich 115 oder 172,5 an, je nach der Formel, die man seinem Oxyd beilegt. Er glaubt, daß wegen dieses Gehalts an Ytterbinerde das Atomgewicht des Erbiums beträchtlich zu hoch angegeben sei und daß es wahrscheinlich zwischen 104 und 110 liegen werde.

M. Delafontaine (1) hat in dem *Sipylit* von Amherst (Virginia) eine Erde aufgefunden, welche in ihren Eigenschaften vollkommen mit der Ytterbinerde übereinstimmt.

(1) Compt. rend. 67, 983.

L. Smith (1) theilt eine neue Methode der Aufschliessung der natürlichen *Cerite* und *Columbite* mit, welche in der Anwendung von wässriger Flußsäure besteht, und hebt dann ferner hervor, daß es ihm gelungen sei, bei der Untersuchung des *Samaraskite* von Nord-Carolina eine neue Erde aufzufinden, welcher Er das Aequivalentgewicht 109 beilegt und für welche Er in einer folgenden Mittheilung (2) den Namen *Mosandrum* vorschlägt. C. Marignac (3) bemerkt dazu, daß Er nach einer genauen Prüfung der Ihm von Smith übersandten neuen Erde keinen genügenden Grund einsehe, dieselbe für verschieden von der Terbinerde zu halten und daß dieselbe auf keinen Fall mit denjenigen Erden verwechselt werden dürfe, welche Er und Soret in dem Gadolinit voraussetzen und deren Gegenwart von Delafontaine auch in dem Samarskit nachgewiesen worden sei. Auch M. Delafontaine (4) hält in einer Entgegnung die Identität des Mosandrums mit dem Terbium für erwiesen und die Prioritätsansprüche von Smith für ungerechtfertigt, da derselbe seine neue Erde keineswegs bestimmt charakterisirt und als verschieden von der Terbinerde nachgewiesen habe. Smith (5) entgegnet darauf, daß Er für sich nur beanspruche der Erste gewesen zu sein, welcher die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Welt auf das Vorkommen von neuen Erden in dem Samarskit hingelenkt und daß Er einer von diesen den Namen Mosandrum gegeben habe.

Auch B. W. Gerland (6) glaubt in einem wesentlich aus *vanadins. Kupfer* und Blei bestehenden Mineral eine Reihe von *Erden* erhalten zu haben, welche sich von den bisher bekannten in mehrfacher Hinsicht unterscheiden. Sie werden durch Natronlauge und Ammoniak gefällt, der Niederschlag ist im Ueberschuß nicht löslich, dagegen geben die Carbonate der Alkalien und des Ammoniaks einen Niederschlag, der im Ueberschuß

(1) Compt. rend. 87, 146. — (2) Compt. rend. 87, 148; Phil. Mag. [5] 6, 288; N. Arch. ph. nat. 63, 165; im Ausz. Chem. News 33, 61. — (3) Compt. rend. 87, 281; N. Arch. ph. nat. 63, 172. — (4) Compt. rend. 87, 600. — (5) Compt. rend. 87, 831. — (6) Chem. News 36, 186.

leicht löslich ist und durch Kohlensäure theilweise wieder ausgefällt wird. Baryum- und Calciumcarbonat ist ohne Wirkung, bei Gegenwart von Eisen oder Thonerde findet dagegen vollständige Abscheidung statt. Die Oxalate sind unlöslich in Wasser, Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren, aber löslich in stärkeren Säuren und Natriumcarbonat; sie sind krystallinisch und besitzen eine weiße oder röthliche oder röthlichblaue Farbe. Sie bilden mit Kaliumsulfat Doppelsalze, welche in einer concentrirten Lösung dieses Salzes schwierig löslich sind. Der löslichere Theil giebt nur schwach gefärbte Salze und Oxyde und das Didymspectrum deutlicher als der weniger lösliche Theil. Die Oxyde aus diesem letzteren sind lederbraun; sie haben keine alkalische Reaction; sie lösen sich leicht in Säuren, auch nach dem Glühen. Die mit Chlorwasserstoff, Chlor und Jodsäuren, mit Fluorwasserstoffsäure erhaltenen Salze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, sogar zerfließlich. Die Sulfate krystallisiren leicht in schönen, harten, durchsichtigen Krystallen. Die Menge an diesen Erden in dem Mineral ist außerordentlich gering und ihre Trennung daher eine überaus schwierige.

E. B. Shuttleworth (1) hat beobachtet, daß, wenn feuchtes *Eisenoxydhydrat* zum Gefrieren gebracht wird, ein körniges Hydrat erhalten wird, welches sich nur spärlich in Essigsäure und Citronensäure löst, und daß somit der Vorschlag, die Filtration des Eisenoxydhydrats durch Gefrierenlassen zu beschleunigen (2), nicht in allen Fällen anwendbar sein wird.

R. Reynolds und C. H. Bothamlay (3) haben verschiedene Proben von *dialysirtem Eisen* auf spec. Gewicht und Chlorgehalt untersucht. An diese auf der British Pharmaceutical Conference mitgetheilten Versuche knüpft sich eine umfangreiche Discussion.

A. H. Jackson (4) hat eine größere Notiz über Darstellung, Zusammensetzung und einige Eigenschaften des *dialysirten Eisens* mitgetheilt.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 148. — (2) JB. f. 1877, 264. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 9, 250. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 9, 281.

E. B. Shuttleworth (1), hat das spec. Gewicht von *dialysirtem Eisen* bestimmt. Eine beim Glühen 5 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hinterlassende Lösung zeigte 1,046 spec. Gewicht. Er glaubt, daß am besten eine solche von 1,040 spec. Gewicht für den medicinischen Gebrauch sich eigne, weil dieselbe beim Trocknen auf dem Wasserbad gerade 5 Proc. Rückstand hinterlasse. Nach W. H. Pile (2), welcher es mit kalter Sodalösung darstellte, ist bei einem Trockenrückstand von 5 Proc. dasselbe nur 1,0295.

H. Trimble (3) hat einige Analysen des *dialysirten Eisens* mit besonderer Berücksichtigung des Chlorgehalts mitgetheilt.

Auch E. Scheffer (4) hat eine größere Untersuchung über *Eisenchlorid, die Oxychloride des Eisens, dialysirtes Eisen* und katalytisches Eisen veröffentlicht. Es geht daraus hervor, daß die Herstellung von reinem Eisenoxydhydrat sehr schwierig ist, da es entweder chlor- oder ammoniakhaltig wird; daß die Oxychloride des Eisens in reinem Wasser löslich sind, daß die basischeren Verbindungen frei von salzartigen Beimengungen sein müssen. Er zeigt, daß sich auch ohne Dialyse ein sehr basisches Oxychlorid erhalten lasse, welches in allen seinen Eigenschaften mit dem dialysirten Eisen übereinstimmt.

O. Ficus (5) empfiehlt zur Darstellung des *Ferrum oxydatum sacchar. solub.* die Mischung von Natronlauge, Eisenchlorid und Zuckersyrup in das dreifache Volumen 90procentigen Alkohols zu gießen und den harzigen Niederschlag nach öfterem Auswaschen mit Weingeist, wie gewöhnlich, mit der nöthigen Zuckermenge zur Trockene zu bringen.

E. Holdermann (6) hat eine größere Untersuchung über *Eisenalbuminat* veröffentlicht, worin Er die Bedingungen seiner Bildung und seine Zusammensetzung festzustellen sucht.

H. Moissan (7) macht Angaben über zwei allotropische Modificationen des *Magnetisens*. Die eine entsteht bei niedriger Temperatur, entweder beim Erhitzen von Eisenoxyd in einer

(1) Pharm. J. Trans. [3] 8, 545. — (2) Ebendas. [3] 8, 708. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 8, 692. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 8, 789. — (5) Arch. Pharm. [3] 18, 29. — (6) Arch. Pharm. [3] 18, 149. — (7) Compt. rend. 88, 600.

Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlenoxyd auf 350 bis 400° oder beim Erhitzen des Eisenoxyduloxhydhydrats oder Eisencarbonats auf 300°, oder beim Erhitzen des pyrophorischen Eisenoxyduls bis zur Dunkelrothgluth. Es ist schwarz, stark magnetisch, vom spec. Gewicht 4,86, wird von Salpetersäure angegriffen und geht beim Glühen an der Luft in Eisenoxyd über. Die zweite Modification wird bei hohen Temperaturen wie bei der Zersetzung des Wassers durch Eisen, oder beim Verbrennen des Eisens im Sauerstoff, oder bei der Dissociation des Eisenoxyds in der Weißgluth erhalten. Es ist gleichfalls schwarz und magnetisch, besitzt aber ein spec. Gewicht zwischen 5 bis 5,09, wird nicht von Salpetersäure angegriffen und oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft nicht höher. Diese Modification ist auch in den Meteorsteinen enthalten. Moissan sucht diese beiden Modificationen in Beziehung zu bringen zu den von Ihm früher (1) erwähnten zwei Modificationen des Eisenoxyduls. Er glaubt, daß das pyrophorische Eisenoxydul in der ersteren, das nicht pyrophorische bei hoher Temperatur erhaltene Eisenoxydul in der zweiten Modification des Eisenoxyduloxhyds enthalten sei.

C. List (2) hat eine Reihe magnetischer dem *Magnetstein analoger Verbindungen* (3)  $\text{RO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  auf nassem Wege dargestellt. Wird eine möglichst säurefreie Eisenchloridlösung mit Kalkwasser ausgefällt, so erhält man einen helllederbraunen Niederschlag, der mit Kalkwasser gewaschen und geglüht, dunkelbraunes leicht zerreibliches und magnetisches *Calciumferrit*  $\text{CaO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  liefert. Das *Baryumferrit* wird in ähnlicher Weise mit Barytwasser als brauner magnetischer Rückstand erhalten. Das *Magnesiumferrit*  $\text{MgO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  wird leicht erhalten, wenn man die Eisenchloridlösung mit frisch geglühter und mit Wasser zu einer Milch angerührten Magnesia so lange versetzt, als man noch die pulverige Magnesia in den flockigen Niederschlag übergehen sieht; reiner erhält man es, wenn man äquivalente Mengen

(1) JB. f. 1877, 262. — (2) Ber. 1878, 1512. — (3) Vgl. Ebelmen, JB. f. 1861, 13; Deville, JB. f. 1861, 7; Daubrée, JB. f. 1865, 9.



Magnesiumsulfat mit Natronlauge mischt und zuletzt vorsichtig so viel Eisenchlorid zusetzt, daß die Flüssigkeit noch schwach alkalisch reagirt. Der entstandene lederbraune Niederschlag giebt beim Glühen zusammengesinterte zimmtbraune Stücke, welche stark vom Magneten angezogen werden. Wird der ausgewaschene Niederschlag nur über Schwefelsäure getrocknet, so erhält man ein hellröthlichbraunes Pulver, das beim Glühen 26,4 Proc. gleich 4 Mol. Wasser verliert. *Manganoxydulferrit*  $\text{MnO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  erhält man durch Vermischen äquivalenter Mengen Manganchlorür und Eisenchlorid als schwarzbraunen Niederschlag, der geglüht einen stark magnetischen Rückstand giebt. Das *Zinkferrit*  $\text{ZnO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  läßt sich nicht wie die vorhergehenden darstellen. Wenn man aber eine Lösung von Eisenchlorür  $\text{FeCl}_2$  und Zinkchlorid mit Kalilauge ausfällt und so lange mit Luft schüttelt, bis kein Eisenoxydul mehr vorhanden ist, so erhält man beim Glühen einen magnetischen Rückstand. Auch ein *Nickelferrit*  $\text{NiO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$  wurde von Ihm durch Füllen und Glühen als lederbrauner stark magnetischer Rückstand erhalten. Besonders leicht bildet sich ein *Kupferferrit*  $\text{CuO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Sogar geglühtes schwarzes Kupferoxyd zersetzt ziemlich schnell die Eisenchloridlösung und geht in den sich auscheidenden bräunlich gelben Niederschlag. Wird die Lösung von Eisenchlorid und Kupfersulfat vorsichtig durch Kalilauge zersetzt, so daß die Flüssigkeit kein Kupfer mehr enthält, so erhält man einen voluminösen schmutzig gelben Niederschlag, der im Vacuum über Schwefelsäure ein zimmtbraunes Pulver liefert, welches  $5 \text{H}_2\text{O}$  enthält und beim Glühen einen magnetischen braunschwarzen Rückstand giebt. Am bequemsten erhält man das Kupferferrit durch Glühen der salpetersauren Salze oder eines Gemenges von oxydulfreiem Kupferoxyd mit der doppelten Menge von fein gepulvertem Caput mortuum. Auch mit Bleioxyd erhält man eine magnetische Verbindung von Bleiferrit. Er constatirt ferner, daß auch die Verbindungen des Eisenoxys mit Alkalien (1) magnetisch sind.

(1) JB. f. 1852, 400.

A. Etard (1) hat eine Reihe von Doppelverbindungen der schwefels. Salze der Sesquioxyde dargestellt. *Doppelsulfate von Eisen- und Aluminiumoxyd.* Werden 2 Mol. Eisenvitriol und 1 Mol. Aluminiumchlorid in möglichst geringer Menge heißen Wassers gelöst, das Eisenoxydsulfat mit Salpetersäure oxydirt und schliesslich ein großer Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure zugesetzt und erhitzt, so scheidet sich gegen 200° ein krystallinischer, aus mikroskopischen hexagonalen Täfelchen bestehender Niederschlag aus, welcher durch Decantiren von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt und mit Eisessig gewaschen nach dem Trocknen bei 120° die Zusammensetzung  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  besitzt. Zur Rothgluth erhitzt verliert er Schwefelsäure und hinterlässt ein weißes krystallinisches in Wasser unlösliches Salz  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . *Doppelsulfate von Eisen- und Chromoxyd.* Ein gelblicher krystallinischer in Wasser unlöslicher Niederschlag  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird in ähnlicher Weise unter Anwendung von gleichen Mol. Eisenvitriol und Chromsäure erhalten. Derselbe verliert bei höherer Temperatur gleichfalls Schwefelsäure und geht in die sehr beständige und unlösliche Verbindung  $\text{Fe}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_6$  über. In ähnlicher Weise lässt sich auch ein *Doppelsulfat von Aluminium- und Chromoxyd*  $\text{Al}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_6$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als hellgrüner krystallinischer Niederschlag, beim Calciniren  $\text{Al}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_6$  zurücklassend, erhalten. Ein *Doppelsulfat von Aluminium- und Manganoxyd*  $2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  entsteht, wenn ein Gemenge von Mangansulfat und Aluminiumsulfat wie vorhergehend behandelt und in die auf 250° gebrachte Flüssigkeit in kleinen Portionen eine Mischung von gleichen Volumen Schwefelsäure und Salpetersäure eingetragen wird. Bei dieser Temperatur oxydirt sich das Mangansulfat höher, es entwickeln sich salpetrige Dämpfe, die ursprünglich farblose Lösung wird violett und es scheidet sich ein schön blauer in Wasser unlöslicher Niederschlag aus. *Doppelsulfate von Eisen- und Manganoxyd.* Ersetzt man das

(1) Compt. rend. 88, 1899.

Aluminiumsulfat durch Eisenvitriol, so scheidet sich gegen 160° ein hellgelbes, gutkrystallisirtes in Wasser lösliches Salz  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $2 \text{MnSO}_4$ ,  $3 \text{H}_2\text{SO}_4$  aus, welches beim Erhitzen unter Verlust von  $2 \text{H}_2\text{SO}_4$  in ein dunkler gelb gefärbtes, in kaltem Wasser unlösliches Salz  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $2 \text{MnSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergeht. In beiden Salzen ist das Mangan noch nicht höher oxydirt. Gießt man aber, ohne den gelben Niederschlag zu trennen, in die stärker erhitzte Lösung die oxydirende Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure ein, so erhält man allmählig einen tief grünen, krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ . Ersetzt man das Eisensalz durch Chromsäure, so erhält man einen grünen Niederschlag von einem *Doppelsulfat des Mangan- und Chromoxyds*  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . Läßt man die mit Schwefelsäure erhitzte Lösung erkalten, ehe ein Niederschlag sich abgesetzt hat, so erhält man braune tafelförmige Krystalle  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $2 \text{H}_2\text{SO}_4$ , die unter Zersetzung in Wasser löslich sind und beim Erhitzen an der Luft sich zu einem grünen Pulver  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $3 \text{MnSO}_4$ , und einem weißen basischen Salz reduciren. In einer späteren Mittheilung beschreibt Er (1) noch folgende Doppelsulfate. Rosenrothes *Eisenoxyduloxysulfat*  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $2 \text{SO}_4\text{H}_2$ . Dieses Doppelsalz findet sich zuweilen am Boden der zur Concentration der Schwefelsäure dienenden Platinapparate; es läßt sich leicht erhalten, wenn man gleiche Mol. Ferro- und Ferrisulfat in möglichst wenig Wasser löst, einen großen Ueberschuß von concentrirter Schwefelsäure hinzusetzt und gegen 200° erhitzt, wobei man die Gegenwart der Luft oder anderer oxydirender Substanzen möglichst zu vermeiden hat. Beim Erkalten scheidet sich dann das Doppelsulfat in kleinen sechseitigen Lamellen von pfirsichblüth-rother Farbe aus. Auf dieselbe Weise lassen sich noch folgende *Doppelsalze* darstellen :

|                                                                                                     |                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , $\text{NiSO}_4$ , $2 \text{SO}_4\text{H}_2$ + $3 \text{H}_2\text{O}$ | grünlich gelb;                                       |
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , $2 \text{FeSO}_4$ , $\text{SO}_4\text{H}_2$ + $3 \text{H}_2\text{O}$ | bräunlich grün;                                      |
| $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , $3 \text{CuSO}_4$ , $\text{SO}_4\text{H}_2$                          | grünliche seideglänzende asbest-<br>ähnliche Nadeln; |

(1) Compt. rend. 87, 602.

|                                                                        |                                              |
|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{NiSO}_4, 2 \text{SO}_4\text{H}_2$   | gelb, krystallinisch;                        |
| $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, 2 \text{MnSO}_4, 3 \text{SO}_4\text{H}_2$ | hellgelbe gut krystallisirende<br>Blättchen; |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 2 \text{FeSO}_4, \text{SO}_4\text{H}_2$   | weiße sechseckige Blättchen;                 |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 2 \text{NiSO}_4, \text{SO}_4\text{H}_2$   | gelbliche Krystallmasse.                     |

Alle diese Salze sind unlöslich in Wasser und werden durch dasselbe allmählich zersetzt. Entsprechende Manganverbindungen lassen sich auch erhalten, nur sind dieselben schwierig zu reinigen. Auch *Doppelsalze der Protosulfate* von der allgemeinen Formel  $2(\text{MSO}_4, \text{M}'\text{SO}_4), \text{H}_2\text{SO}_4$  lassen sich in analoger Weise darstellen. Er hat z. B. folgende erhalten:

|                                                           |              |
|-----------------------------------------------------------|--------------|
| $(\text{NiSO}_4, \text{ZnSO}_4)_2, \text{SO}_4\text{H}_2$ | gelblich;    |
| $(\text{FeSO}_4, \text{ZnSO}_4)_2, \text{SO}_4\text{H}_2$ | rosenfarben. |
| $(\text{CuSO}_4, \text{ZnSO}_4)_2, \text{SO}_4\text{H}_2$ | "            |
| $(\text{CuSO}_4, \text{CoSO}_4)_2, \text{SO}_4\text{H}_2$ | "            |
| $(\text{FeSO}_4, \text{CoSO}_4)_2, \text{SO}_4\text{H}_2$ | "            |
| $(\text{CuSO}_4, \text{NiSO}_4)_2, \text{SO}_4\text{H}_2$ | "            |

Mit den Sulfaten des Eisens und Kupfers erhält man ein rothes krystallinisches Doppelsalz  $\text{CuSO}_4, \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , welches das Krystallwasser erst bei einer ziemlich hohen Temperatur verliert und selbst durch rauchende Salpetersäure nicht oxydirt wird. Nach derselben Methode lassen sich noch die Salze  $\text{CuSO}_4, \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuSO}_4, \text{NiSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Nimmt man die einfachen Salze statt der Mischungen, so bilden sich leicht die einfach und zweifach gewässerten Salze in krystallinischer Form z. B.  $\text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . In concentrirter Schwefelsäure gelöst und gekocht erhält man die wasserfreien Salze krystallisirt, z. B. das  $\text{CoSO}_4$  in hexagonalen Prismen mit aufgesetzter Doppelpyramide, welche besonders noch wegen ihrer röthlichen Farbe wie Quarz aussehen; das  $\text{NiSO}_4$  in citrongelben ähnlich aussehenden Krystallen; das  $\text{CuSO}_4$  in schön weißen Prismen.

E. Erlenmeyer (1) hat Seine Studien über *phosphors. Salze* (2) fortgesetzt. In Gemeinschaft mit O. Heinrich aus-

geführte Versuche durch Auflösen von Eisen in Phosphorsäure zu dem *saueren Ferrophosphat* zu gelangen, ergaben, daß sich fein gepulvertes Eisen unter stürmischer Gasentwicklung in 48 procentiger Phosphorsäure auflöst, aber die entstandene grasgrüne Lösung oxydirt sich so außerordentlich leicht, daß es nicht möglich ist, auf gewöhnlichem Wege daraus das Monoferrumphosphat zu erhalten. Wird die frisch bereitete Lösung mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein weißer amorpher Niederschlag aus, wird sie direct auf dem Wasserbad erhitzt, so trübt sie sich, wird aber auf Zusatz einiger Tropfen Phosphorsäure wieder klar. Beim Verdampfen auf dem Wasserbad bildet sich eine blaugraue Decke, unter der sich eine bräunlich gefärbte Gallerte abscheidet, die sich jedoch nach längerem Stehen in rosafarbene concentrische Krystallgruppen eines Ferriphosphats verwandelt. Im Exsiccator während der Winterkälte wird die grüne Lösung schon nach einigen Stunden milchfarbig, nach 24 Stunden braun; aus der immer noch Eisenoxydul enthaltenden Flüssigkeit scheidet sich nach etwa 12 Tagen ein rosafarbiges kryptokrystallinisches Pulver aus, annähernd von der Zusammensetzung  $(\text{Fe}_2)_2(\text{PO}_4\text{H})_2$   $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2$ ; aus der inzwischen vollständig oxydirten roth gefärbten Mutterlauge schied sich nach einiger Zeit ein deutlich krystallinisches grauweißes Pulver ab, das als nicht vollkommen reines *Triferriphosphat*  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  angesehen werden muß. Während der Sommertemperatur verhält sich die Lösung des Eisens in Phosphorsäure im Exsiccator ähnlich wie auf dem Wasserbad. Eine Lösung von Eisen in doppelt so viel Phosphorsäure, als zur Bildung des Monophosphats nöthig wäre, trübt sich weder beim Verdünnen noch beim Erhitzen. Im Exsiccator über Schwefelsäure und einem Gemenge von Kalk und Eisenvitriol wird sie unter Aufnahme von Sauerstoff sehr bald roth. Die nach einigen Wochen am Boden der Schale ausgeschiedenen kleinen röthlichen Prismen hatten die Zusammensetzung  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4\text{H}_2)_4\text{PO}_4\text{H} + 4\text{H}_2\text{O}$ , waren somit sehr nahe Monoferriphosphat. Ohne gänzlichen Ausschluss der Luft lassen sich auf diese Weise überhaupt keine Ferrophosphate gewinnen

und es ist daher kaum zweifelhaft, daß die von Debray (1) durch Kochen von Eisen mit Phosphorsäure erhaltene und für Diferrophosphat gehaltene krystallinische Ausscheidung nichts anderes als ein mit etwas Oxydulsalzlösung verunreinigtes Tri-ferriphosphat gewesen ist. Die Darstellung des *Monoferrophosphats*  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4\text{H}_2)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  gelingt erst, wenn alle Operationen vom Lösen bis zum Auswaschen mit Aether in einem luftfreien Wasserstoffstrom vorgenommen werden, was mittelst eines einfachen von Ihnen näher beschriebenen Apparats geschieht. Es ist ein fast vollkommen weißes Krystallmehl, welches sich ohne Veränderung in mit Kohlensäure gefüllten Röhren aufbewahren läßt. An der Luft backt es zuerst teigig zusammen, wird dann fest und spröde, die Farbe ist zuerst deutlich blaugrau, dann weiß mit einem Stich ins Rothe, wird dann wieder gleichmäßig graublau, um sehr rasch wieder Rosafärbung anzunehmen, deren Intensität in dem Maße zunimmt, als der Oxydulgehalt geringer wird. Nach etwa 6 Wochen ist es in ein Ferriphosphat  $\text{Fe}_2\text{O}_4(\text{P}_2\text{O}_5)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  übergegangen, das sich von dem Monoferrophosphat nur durch 1 Atom O mehr unterscheidet. Wenn man das Monoferrophosphat mit Wasser übergießt, so löst es sich bis auf einen geringen Rückstand, oxydirt sich aber dabei sofort; absoluter Alkohol scheint in der Kälte nicht darauf zu wirken, wird es damit 5 Stunden gekocht, so färbt es sich dunkelblau, indem es in ein vollkommen oxydul-freies Ferriphosphat  $(\text{Fe}_2)_3(\text{PO}_4\text{H})_3(\text{PO}_4)_4 + 12\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  verwandelt wird. — *Monoferriphosphat*  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4\text{H}_2)_4$  wurde von Ihm bei der raschen Verdampfung einer Lösung von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in Phosphorsäure erhalten; verdampft man dagegen unter einer Glocke über Schwefelsäure, so bildet sich immer das schon von Winckler (2) erhaltene *Monodiferriphosphat*  $\text{Fe}_2\text{O}_4(\text{P}_2\text{O}_5)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Das Monoferriphosphat ist ein rosa-rothes, aus mikroskopischen rhombischen Tafeln bestehendes Krystallmehl, das in feuchter Luft zerfließt unter Bildung des

(1) JB. f. 1860, 72. — (2) Buchner's Report. 1831, 33, 197.

Winckler'schen Salzes. Uebergießt man es mit Wasser, so entsteht eine schmutzig gelb gefärbte Ausscheidung von der Zusammensetzung  $(\text{Fe}_2)_4(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_4\text{H})_2$ , bringt man es in siedendes Wasser, so wird es immer heller und setzt sich schliesslich als sandiges Pulver, annähernd von der Zusammensetzung des Triferriphosphats  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  zu Boden. Von combinirten Ferriphosphaten hat Erlenmeyer, ausser dem schon oben erwähnten Winckler'schen Salz, das in intensiv rosafarbenen kurzen quadratischen Prismen mit Kantenabstumpfung zu erhalten ist, sich an der Luft nicht verändert und gegen siedendes Wasser sich ähnlich dem Monoferriphosphat verhält, noch *Diferriphosphat* dargestellt. Wird eine Lösung von  $1\text{Fe}_2\text{O}_3$  in  $14\text{P}_2\text{O}_5$  (48 Proc.) mit dem 21fachen Volumen kalten Wassers versetzt, so scheidet sich ein graugelblicher Niederschlag, aus derselben Verbindung  $(\text{Fe}_2)_3\text{PO}_4)_4(\text{PO}_4\text{H})_2$  wie die beim Kochen des Monoferriphosphats mit Alkohol erhaltene bestehend, aus; beim Eingiessen in die entsprechende Menge siedenden Wassers entstand  $(\text{Fe}_2)_4(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_4\text{H})_2$ ; wird das Filtrat von diesem einige Zeit gekocht, so bildet sich wieder eine Ausscheidung  $(\text{Fe}_2)_4(\text{PO}_4)_4(\text{PO}_4\text{H})_6$ ; auf Zusatz von Alkohol zur obengenannten Lösung entsteht ein weißer Niederschlag  $(\text{Fe}_2)_4(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_4\text{H})_2$ , der dem Diferriphosphat schon sehr nahe kommt. *Triferriphosphat*  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  bildet sich ausser nach der oben erwähnten Weise beim Kochen der Mono- und Diferriphosphate mit Wasser, wenn man Eisenoxydhydrat in 48 procentige Phosphorsäure einträgt. Es findet zuerst klare Lösung statt, bis zu einem Punkt, bei welchem sich das braune Oxyd nicht mehr löst, sondern in ein weißes Pulver eben dieses Triferriphosphats sich verwandelt. *Monocaluminiumphosphat*  $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3$  scheidet sich beim Abdampfen einer Lösung von Trialuminiumphosphat in Phosphorsäure ( $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 11\text{PO}_4\text{H}_3$ ) im Wasserbade als blendend weißes Krystallmehl ab, das an der Luft zu einem Syrup zerfließt und in wenig kaltem Wasser vollkommen klar löslich ist. Eine verdünnte Lösung scheidet beim Kochen ein weißes Pulver aus, das sich beim Erkalten um so rascher wieder löst, je verdünnter die ursprüngliche Lösung gewesen ist. Beim Verdunsten

der Lösung von Trialuminiumphosphat im Schwefelsäureexsiccator entsteht ein vollkommen klarer Syrup, aus welchem durch eine kleine Menge Wasser eine geringe amorphe Ausscheidung erfolgt. Nachdem diese beseitigt und die klare Lösung wieder unter häufigen Umrühren einige Wochen im Exsiccator gestanden hatte, zeigten sich anfangs vereinzelt kleine sechseckige Blättchen in der Flüssigkeit, welche letztere schliesslich zu einem festen weissen Kuchen erstarrte. Mit Aether gereinigt erhält man ein blendend weisses Krystallmehl von einem *Mono-Dialuminiumphosphat*  $\text{Al}_2(\text{PO}_4\text{H}_2)_4\text{PO}_4\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$ , das durch kaltes Wasser wahrscheinlich in der Weise zersetzt wird, dass Monoaluminiumphosphat und ein neues Mono-Dialuminiumphosphat  $(\text{Al}_2)_2(\text{PO}_4\text{H}_2)_2(\text{PO}_4\text{H})_2$  in Form eines kryptokrystallinischen Pulvers entsteht. — *Trialuminiumphosphat*  $\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Kochen des sauren Salzes mit der 20fachen Menge Wasser als ein leicht zu Boden sinkendes kryptokrystallinisches und sich dadurch vortheilhaft von dem durch Fällung von Thonerde-Lösungen mit phosphors. Natron erhaltenen gelatinösen Niederschlag (1) unterscheidendes Pulver.

C. A. Burghardt (2) hat nachgewiesen, dass *Eisenpyrite* beim längeren Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf  $120^\circ$  in der Art zerlegt werden, dass Ferro- und Ferrisulfat neben freier Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff entsteht, und er glaubt somit, dass Schwefelwasserstoff und damit in Zusammenhang auch andere natürlich vorkommende Sulfide, wie Kupferglanz, Bleiglanz u. s. w., deren Entstehung man gewöhnlich auf eine Reduction der schwefels. Salze dieser Metalle durch organische Stoffe zurückzuführen pflegt, im Innern der Erde auch ohne die Gegenwart solcher reducirender Stoffe gebildet werden können.

Nach E. F. Smith (3) lässt sich *Chromeisenstein*, wenn nur möglichst fein gepulvert, durch mehrtägiges Erhitzen mit

(1) Vgl. Ludwig, JB. f. 1849, 280. — (2) Chem. News 33, 49. — (3) Sil. Am. J. [3] 15, 198.



Bromwasser auf 180° in zugeschmolzenen Röhren vollständig zersetzen. Der Zusatz einiger Tropfen Brom begünstigt die Zersetzung beträchtlich.

A. Gawalowski (1) hat eine eigenthümliche Art der *Aufbewahrung von fester Chromsäure* mitgetheilt. Ferner macht Er darauf aufmerksam, daß eine concentrirte Lösung von Chromsäure auf Alkohol nur unmerklich einwirkt und daß erst auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure sofortige Bildung von Aldehyd und gänzliche Reduction der Chromsäure eintritt.

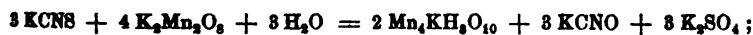
S. M. Jörgensen (2) ist es gelungen, durch Oxydation einer ammoniakalischen Lösung des Chromchlorürs  $\text{CrCl}_3$ , wobei sich die ursprünglich himmelblaue Flüssigkeit schön roth färbt, und Kochen der oxydirten Lösung mit Salzsäure ein *Chlorpurpureochromchlorid*  $(\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot \text{Cl}_4$  darzustellen, das der entsprechenden Kobaltverbindung (siehe diesen Bericht S. 278) ganz analog zu sein scheint. Mit concentrirter Salpetersäure giebt es ein prachtvoll carminrothes *Chloronitrat*  $(\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot 4\text{NO}_3$ , mit Kieselflußsäure ein *Chlorpurpureochromsiliciumfluorid*  $(\text{Cr}_2, 10\text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{SiF}_6$ , welches unter dem Mikroskop von der Kobaltverbindung nicht zu unterscheiden ist. Er glaubt ferner die Existenz von *Luteo-* und besonders von *Roseochromverbindungen* sicher annehmen zu dürfen.

J. Risler (3) hat, wie früher Gerber (4), die Chromite auch einige dem Chromeisenstein analoge *Manganite* durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Kaliumpermanganat mit einem wasserfreien Metallchlorid bis zur Rothgluth und Auswaschen des entstandenen Products dargestellt. *Calciummanganit*  $\text{Mn}_2\text{O}_{11}\text{Ca}$ , schwarzes krystallinisches Product, leicht löslich in warmer Salzsäure, weniger in Salpetersäure. *Baryummanganit*  $\text{Mn}_2\text{O}_{11}\text{Ba}$ , dunkel. olivengrünes, Krystallfitter einschließendes Pulver, im Verhalten gegen Säuren der Calciumverbindung ähnlich. *Strontiummanganit*  $\text{Mn}_2\text{O}_{11}\text{Sr}$ , schwarzes weniger kry-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 179. — (2) J. pr. Chem. [2] 113, 248. — (3) Bull. soc. chim. [2] 33, 110. — (4) JB. f. 1877, 259.

stallinisches Pulver, in Salzsäure und Salpetersäure gleich löslich. *Zinkmanganit*  $Mn_5O_{11}Zn$ , dunkelrothbraune aus zahlreichen Krystallen bestehende Masse. *Bleimanganit*  $Mn_5O_{11}Pb$ , schwarzes deutlich krystallinisches, dichtes, von concentrirten Säuren unangreifbares, in Königswasser lösliches Pulver.

Th. Morawski und J. Stingl (1) haben die *Manganverbindungen* näher untersucht, welche bei der Oxydation verschiedener Körper durch *Kaliumpermanganat* unter Ausschluss einer Mineralsäure entstehen. Sie fanden, dass hierbei constant die Verbindung  $Mn_4KH_5O_{10}$  sich bildet, so dass die verschiedenen Oxydationsprocesse durch einfache Reaktionsgleichungen ausgedrückt werden können, z. B. die Oxydation von Rhodankalium:



von Alkohol :



von Oxalsäure :



von Glycerin :



Das constante Auftreten der Verbindung  $Mn_4KH_5O_{10}$  veranlasst Sie, auch dem Kaliumpermanganat die Formel  $Mn_4K_4O_{16}$  zu geben und darin 6 Sauerstoffatome weniger fest gebunden anzunehmen. Sie betrachten als Stützen dieser Annahme: 1) die von Rammelsberg (2) aufgefundene und auch von Ihnen bestätigte Thatsache, dass beim Glühen von Kaliumpermanganat die Verbindung  $K_2Mn_2O_8$  resp.  $K_4Mn_4O_{10}$  entsteht, welche als das Kaliumsalz der obigen Verbindung betrachtet werden darf, und auch, wie Sie zeigen, durch Behandlung mit Wasser in diese übergeht; 2) die Thatsache, dass die bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Chamäleon und langsamen Zusatz von Wasser oder bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Manganchlorür entstehende Verbindung  $Mn_3H_4O_8$

(1) J. pr. Chem. [2] 18, 78. — (2) JB. f. 1875, 212.

beim Trocknen bei 100° in den Körper  $Mn_4H_4O_9$  oder durch Erwärmen mit Kalihydrat in die Verbindung  $Mn_4KH_4O_{10}$  übergeht; 3) daß in dieser Verbindung bei der Digestion mit Chlorbaryum oder Silbernitrat das Kalium durch die äquivalente Menge der betreffenden Metalle ersetzt werden kann; 4) endlich, daß auch die Formel der Psilomelane  $Mn_3O_5$  resp.  $Mn_6O_{10}$ , d. h.  $Mn_4H_4O_{10}$ , in welchen die vier Wasserstoffatome durch zwei Manganatome ersetzt sind, den Bildungsverhältnissen dieser Körper entspricht.

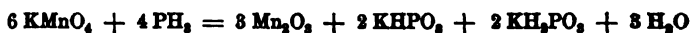
Fr. Jones (1) hat über die Einwirkung verschiedener *Reductionsmitel auf Kaliumpermanganat* Versuche angestellt. Freier *Wasserstoff* zersetzt die neutralen Lösungen des Permanganats gemäß der Gleichung :



Erwärmung beschleunigt die Reaction; ein Zusatz von Alkali verlangsamt dieselbe, indem zuerst ein Manganat gebildet wird. In mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen findet eine ähnliche Zersetzung statt. *Ammoniak* wirkt nach der Gleichung :



*Phosphorwasserstoff* nach der Gleichung :



und



*Arsen- und Antimonwasserstoff* in ähnlicher Weise :



darauf ein. Die erste Einwirkung der überschüssigen *Oxalsäure* auf Permanganat besteht in der Bildung von Mangan- und Kaliumoxalat und Kohlensäure; auf weiteren Zusatz von Chämälionlösung scheidet sich Manganoxyd ab und Kohlensäure sowie Sauerstoff wird entwickelt. Werden starke Lösungen von *Manganchlorür* und Permanganat mit einander gemischt, so

(1) Chem. News 37, 86; Chem. Soc. J. 33, 95.

scheidet sich Manganoxyd ab und Chlor- und Sauerstoff werden entwickelt. Verdünnte Lösungen entwickeln nur Sauerstoff aber kein Chlor. Auch beim Vermischen von Eisenoxydul- oder Mangansulfat entweicht Sauerstoff. Howard bemerkt dazu, daß mit der angegebenen Zersetzung durch Ammoniak die Existenz des Ammoniumpermanganats, eines explosiven Salzes, welches auf der Pariser Weltausstellung 1867 gezeigt wurde, im Widerspruch stehe.

J. A. Wanklyn und W. Cooper (1) haben die oxydierende Wirkung einer stark alkalischen Lösung von *Kaliumpermanganat* auf einige Gase näher untersucht. *Stickoxyd* wird schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft absorbiert und die Lösung unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat entfärbt. Auf *Stickoxydul* und *Stickstoff* ist dagegen die alkalische Chamaeleonlösung selbst bei 100° ohne Einwirkung. *Kohlenoxyd* wird angegriffen, wenn auch langsamer und weniger vollständig als das Stickoxyd. Auch freier Wasserstoff wird absorbiert und oxydiert.

W. W. Fisher (2) hat die Producte näher untersucht, welche bei der Einwirkung von starker Salzsäure auf Manganhyperoxyd und Manganoxyd entstehen. Werden die genannten Oxyde bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssiger starker Salzsäure behandelt, so entstehen braune Lösungen, in denen ein höheres Chlorid des Mangans, wahrscheinlich *Mangantetrachlorid*  $MnCl_4$  enthalten ist, das sich übrigens sehr rasch in freies Chlor und Manganchlorür umsetzt. Durch Wasser werden diese Lösungen unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat zerlegt. Da ein großer Ueberschuß an Salzsäure oder alkalischen Chloriden das Mangantetrachlorid beständiger zu machen scheint, so ist es wahrscheinlich, daß das Tetrachlorid wie das Platinchlorid nur in Verbindung mit Salzsäure existiert.

Nach G. Vortmann (3) bildet sich beim Zusammenbringen

(1) Phil. Mag. [5] 6, 288. — (2) Chem. Soc. J. 33, 409; Chem. News 37, 270. — (3) Ber. 1878, 2181.

von pyrophosphorsaurem Natron mit *Luteokobaltsalzen* zuerst die Verbindung  $(\text{Co}_2, 12\text{NH}_3) \cdot \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{ONa})_2$ , die erst nach langem Auswaschen mit heißem Wasser Natron abgibt und in die von Braun (1) als  $3(12\text{NH}_3 \cdot \text{Co}_2\text{O}_3) + 5\text{P}_2\text{O}_5 + 40\text{H}_2\text{O}$ , von Gibbs (2) als  $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{12} \cdot \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt angenommene, in zarten röthlichen Blättchen krystallisirende Verbindung übergeht. Pyrophosphors. Kali erzeugt in Luteokobaltsalzen eine milchige Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit gelbe öltartige Tropfen, die bisweilen krystallinisch erstarren, abscheiden. Pyroantimons. Kali giebt einen ebenfalls kaliumhaltigen, blätterig-krystallinischen Niederschlag.

S. M. Jörgensen (3) hat als ersten Abschnitt einer größeren Untersuchung über die Chemie der Kobaltammoniakverbindungen Seine Resultate über die *Purpureokobaltsalze* veröffentlicht, worin Er zeigt, daß dieselben in viele Gruppen zerfallen, welche dadurch charakterisirt sind, daß sie zwei Aequivalente elektronegatives Radical fester gebunden enthalten, so daß Chloro-, Bromo-, Nitratopurpureosalze u. s. w. entstehen. Auch die von Gibbs und Genth (4) dargestellten Xanthokobaltsalze dürften danach als Nitropurpureosalze aufzufassen sein. Seine Untersuchung erstreckt sich zunächst auf die *Chloropurpureokobaltsalze*. Saures Chloropurpureokobaltsulfat  $[(\text{Co}_2, 10\text{NH}_3)\text{Cl}]_2\text{SO}_4 \cdot (\text{SO}_4\text{H})_2$  wird durch Zusammenreiben von 1 Mol. Purpureochlorid mit etwa 12 Mol. concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und Behandeln der Masse, nachdem die starke Salzsäureentwicklung aufgehört hat, mit 40 ccm. Wasser von 70° auf je 5 g des angewandten Purpureochlorids dargestellt. Es löst sich hierbei fast alles und die rasch filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten lange dunkelviolette Prismen, welche durch Absaugen und Abspülen mit etwas Alkohol rein erhalten werden können. Es decrepitiert beim Erhitzen und wird durch Wasser oberflächlich unter Bildung des neutralen Sulfates zer-

(1) JB. f. 1862, 205. — (2) JB. f. 1875, 218; f. 1876, 251. — (3) J. pr. Chem. [2] 19, 209. — (4) JB. f. 1857, 227.

setzt. Silbernitrat scheidet erst beim Erwärmen Chlorsilber, jedoch nicht ganz vollständig ab, mit kohlens. Alkalien läßt es sich längere Zeit, ohne Kobaltoxydhydrat abzuscheiden kochen, es wird auch nicht durch oxals. Ammoniak gefällt. Salzsäure erzeugt sogleich einen Niederschlag von Purpureochlorid; Kieselsäure fällt *Chloropurpureokobaltsiliciumfluorid*; Platinchlorid fällt *Chloropurpureokobaltplatinchlorid*. Normales *Chloropurpureokobaltsulfat*  $(\text{Co}_2, 10 \text{ NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{ SO}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ . Bildet sich beim Behandeln des Purpureochlorids mit der Hälfte der oben angegebenen Menge Schwefelsäure und Lösen der Masse in so viel Wasser, daß die Abscheidung der Krystalle erst nahe dem völligen Erkalten beginnt. Purpurrothe anscheinend rhombische Krystalle, welche an der Luft, schneller über Schwefelsäure oder beim Uebergießen mit heißem Wasser verwittern. Findet die Abscheidung der Krystalle bei höherer Temperatur statt, so werden wasserfreie, schwarze, nicht verwitternde Octaeder erhalten. Es löst sich in etwa 130 Thln. Wasser von  $15^\circ$ . *Chloropurpureokobaltnitrat*  $(\text{Co}_2, 10 \text{ NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{ NO}_3$ . Wurde entweder durch Fällen der Lösung des normalen Sulfats mit überschüssiger Salpetersäure oder beim Zerreiben des Purpureochlorids mit Wasser und wenig verdünnter Schwefelsäure und Filtriren der heißen Flüssigkeit in überschüssige, eiskalte, starke Salpetersäure erhalten. Krystallinischer violetter Niederschlag, schwer in kaltem (1 Thl. in etwa 80 Thln. Wasser von  $15^\circ$ ), ziemlich leicht in heißem Wasser löslich und daraus umkrystallisirbar, wird jedoch bei längerem Erwärmen leicht in Rosencalz übergeführt. Ein *Chloropurpureokobalthydrat* scheint nicht zu existiren. Wird das Sulfat mit Barythydrat zusammengerieben, so wird eine tiefrothe Lösung erhalten, welche aber ein Gemenge von Rosekobaltchlorid und Rosekobalthydrat zu sein scheint. *Chloropurpureokobaltbromid*  $(\text{Co}_2, 10 \text{ NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot \text{Br}_2$  kann durch Fällen des normalen Sulfats oder Nitrats mit concentrirter Bromnatriumlösung oder durch Einfließenlassen der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Purpureochlorids in starke Bromwasserstoffsäure, oder endlich durch Fällen des Chlorpurpureocarbonats mit Bromwasserstoffsäure erhalten

werden. Gleicht dem Purpureochlorid sehr, ist jedoch mehr violetroth, es löst sich in 214 Thle. Wasser von 14,3°. *Chloropurpureokobaltjodid*  $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot \text{J}_4$ , wird in ähnlicher Weise wie das Bromid als violetter Niederschlag gefällt, der sich aus jodwasserstoffhaltendem Wasser umkrystallisiren läßt und dann dunkelbräunlich violete, millimetergroße Octaëder bildet. Es löst sich in etwa 15 Thle. Wasser von 15° und giebt mit Jod ein in metallglänzenden braunen Nadeln krystallisirendes, jedoch kaum rein zu erhaltendes Superjodid. *Chloropurpureokobaltquecksilberchlorid*  $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot \text{Cl}_4 \cdot 6 \text{HgCl}_2$ , das schon von Claudet (1) erhaltene schwer lösliche Doppelsalz bildet sich auch bei der Einwirkung von Natriumquecksilberchlorid auf Purpureochlorid. Das von Gibbs (2) beschriebene Salz mit 4 Mol.  $\text{HgCl}_2$  gehört in der That, wie Gibbs vermuthete, der Roseoreihe an. *Chloropurpureokobaltquecksilberbromid*  $[(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_2]_2 \text{Br}_8 \cdot 9 \text{HgBr}_2$ , durch Versetzen der warmen angesäuerten Lösung des Purpureochlorids oder des Chloronitrats mit wässerigem Natriumquecksilberbromid in violettrothen, rectangulären, wasserfreien Nadeln zu erhalten. *Chloropurpureokobaltquecksilberjodid*  $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{HgJ}_2$ , wird wie die vorhergehende Verbindung in braungelben Nadeln erhalten. Versetzt man die Lösung des Chloronitrats reichlich mit Jodkaliumlösung und dann mit wässerigem Kaliumquecksilberjodid, so entsteht zunächst kein Niederschlag, nach einiger Zeit scheiden sich aber braune glänzende, ziemlich breite Blätter der Verbindung  $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot \text{J}_4 \cdot 2 \text{HgJ}_2$  aus. *Chloropurpureokobaltplatinbromid*  $\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3, \text{Cl}_2 \cdot (\text{PtBr}_6)_3$ , die lauwarne Lösung des Chloronitrats giebt mit Platinbromid einen glänzenden gelbbraunen krystallinischen, aus mikroskopischen rectangulären Tafeln bestehenden Niederschlag. Die auf Zusatz von Zinnchlorid oder Ammoniumzinnchlorid zu den Lösungen des Purpureochlorids oder Chlornitrats entstehende und von Gibbs und Genth für ein Zinn-doppelsalz gehaltene krystallinische Fällung enthält nur Spuren

(1) JB. f. 1851, 861. — (2) JB. f. 1875, 218; f. 1876, 251.

von Zinn und besteht aus reinem Purpureochlorid. Analog besteht auch der auf Zusatz von Kaliumzinnbromid erhaltene Niederschlag aus Chlorobromid. *Chloropurpureokobaltsiliciumfluorid*  $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{SiF}_6$ , wird am besten durch Eingießen der kalten Lösungen der verschiedenen Chloropurpureosalze in überschüssige Kieselflussäure in diamantglänzenden, violettrothen, rhombischen, Dichroismus zeigenden Blättern mit stumpfen Winkeln von 105,75 bis 106,25 erhalten. Wegen seiner Schwerlöslichkeit dient es nicht bloß als Kennzeichen der Chloropurpureosalze, sondern auch zur Nachweisung kleiner Mengen Kieselsäure neben viel Flusssäure. *Chloropurpureokobaltpikrinat*, prachtvolle gelbe spitze Nadeln, welche sich durch überschüssige Pikrinsäure in Purpureochloridlösungen bilden. *Chloropurpureokobaltdithionat*  $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{S}_2\text{O}_6$ , violett glänzende rectanguläre Prismen, durch Eingießen der lauwarmen Chloronitratlösung in unterschwefels. Natron zu erhalten. *Chloropurpureokobalthyposulfit*  $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{S}_2\text{O}_5$ . Wie das vorhergehende Salz mittelst unterschweflgs. Natrons darstellbar. Bräunlich rothe Krystalle mit scharf begrenzten Flächen der rhombischen Combinationen  $\infty \text{P} \cdot \text{P} \infty$ . *Chloropurpureokobaltchromat*  $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot (\text{CrO}_4)_2$ , siegelrothes fleischfarbenes Pulver. *Dichromat*  $(\text{Co}, 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ , lange schmale, schief abgeschnittene, fast goldglänzende röthlichgelbe Blätter. *Chloropurpureokobaltcarbonat*  $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot (\text{CO}_3)_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$ . Wird durch Behandeln von Purpureochlorid mit frisch gefälltem Silbercarbonat und rasches Versetzen des tiefkirschrothen Filtrats mit Alkohol in violettrothen, gewöhnlich rectangulären glänzenden Blättern erhalten, welche außerordentlich rasch verwittern. Beim Auflösen des verwitterten Salzes in wenig Wasser und Zusatz von Weingeist, bis zur bleibenden Trübung, wurde einmal ein aus dunkelviolettrothen kurzen, 4 bis 6 seitigen Prismen bestehender Niederschlag eines Salzes mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Es scheint ferner auch ein saures Salz zu existiren. *Chloropurpureooxalat*  $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{O}_4)_2$ , wurde zuerst von Gibbs und Genth dargestellt, aber für chlorfrei gehalten. Rectanguläre Prismen häufig zu besenförmigen Aggregaten vereinigt. *Saures Chloro-*



*purpureokobalttartrat*  $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot (\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Uebersättigen des Chlorocarbonats mit Weinsäure oder durch Behandeln des Purpureochlorids mit Silbertartrat dargestellt. Lange glänzende violettrothe, schief abgeschnittene Nadeln. *Chloropurpureokobaltpyrophosphat, saures*  $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot (\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_2)_2$ . Man versetzt das Chloronitrat mit saurem pyrophosphors. Natron oder mit Pyrophosphorsäure allein und fällt mit Weingeist. Violettrothe glänzende, farrenkrautähnlich zusammengewachsene Nadeln. Das normale Salz  $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  wird in ähnlicher Weise mittelst neutralen Pyrophosphats erhalten. Lange dünne violettrothe Nadeln, deren Krystallwassergehalt im lufttrockenen Zustande zwischen 3 bis 4 Mol. schwankt. *Chloropurpureokobaltdiphosphorpentamolybdat, saures*  $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot (5 \text{MoO}_3, 2 \text{PO}_4\text{H})$ , wird durch Fällen einer kalten Lösung von Purpureochlorid mit einer kalten Lösung von Molybdänsäure in übersättigter Phosphorsäure als rosarother krystallinischer Niederschlag erhalten. Das normale Ammoniumsalz  $(\text{Co}_2, 10 \text{NH}_3)\text{Cl}_2 \cdot (5 \text{MoO}_3, 2 \text{PO}_4\text{NH}_4)$ , wird ebenso nur unter Anwendung des leicht löslichen diphosphorpentamolybdäns. Ammons dargestellt.

A. Descamps (1) hat das *Kobaltocyankalium* in tief amethystblauen Krystallen dargestellt. Es entsteht, wenn man den durch Fällen einer kalten Lösung von Kobaltchlorür mit Cyankalium erhaltenen bräunlichrothen Niederschlag von Kobaltcyanür in einem Ueberschuss einer auf  $0^\circ$  abgekühlten Cyankaliumlösung auflöst und mit kaltem Alkohol verdünnt, worauf sich am andern Tag das Doppelcyanid in violetten Blättchen ausscheidet. Das Salz ist sehr veränderlich und wird bald roth, am besten lässt es sich unter 95procentigem Alkohol aufbewahren. Mit einer grossen Menge Wasser gemischt wird es unter Bildung von Kobaltcyanür zersetzt, mit wenig Wasser giebt er eine tiefrothe Lösung, mit Bleilösung einen orangegelben Niederschlag von Bleikobaltocyanid;

(1) Compt. rend. 87, 1089.

mit Kobaltlösung einen tiefgrünen Niederschlag einer Kobaltkaliumverbindung des Kobaltocyans.

A. Baubigny (1) hat ein dem Magneteisenstein analog zusammengesetztes *Nickeloxyduloxyd*  $\text{Ni}_2\text{O}_4$  dargestellt. Es bildet sich leicht, wenn man Nickelchlorür über  $350^\circ$  bis gegen  $440^\circ$  erhitzt und einen Strom von Sauerstoff darüber streichen läßt. Das Product nimmt eine schwärzliche Farbe an, es entweicht Chlor und es tritt ein erheblicher Gewichtsverlust ein. Noch rascher vollzieht sich die Reaction, wenn man statt trockenen feuchten Sauerstoff anwendet, weil sich in diesem Fall Salzsäuregas entwickeln kann. In wenigen Stunden ist das Chlorür in einen grauen metallisch aussehenden Körper verwandelt, welcher unter dem Mikroskop Krystalle von der Form des Spinells erkennen läßt. Es besitzt keine magnetische Eigenschaften und wird auch von einem Magnet nicht angezogen; beim Lösen in Salzsäure entwickelt es Chlor; bei sehr hoher Temperatur verliert es 6,6 Proc. Sauerstoff und geht in Nickeloxydul über, das auf diese Weise gebildete Nickeloxydul ist nicht mehr im Stande Sauerstoff aufzunehmen und in ein höheres Oxyd überzugehen, wodurch sich der Umstand erklärt, warum das Nickel oder seine Salze bei höherer Temperatur oxydirt, immer nur Nickeloxydul gegeben haben.

G. Brügelmann (2) hat, wie früher (3) die Oxyde des Calciums, Strontiums und Baryums, nun auch das *Zinkoxyd* im krystallisirten Zustande durch Erhitzen des salpeters. Zinks dargestellt. Es bildet schöne glänzende hemimorphe Pyramiden des hexagonalen Systems von weißer oder schwach gelblicher Farbe. Es unterscheidet sich von dem amorphen Oxyd dadurch, daß es von Lösungsmitteln viel schwieriger als dieses angegriffen wird. Das spec. Gewicht des krystallisirten Oxydes wurde gleich 5,782 bei  $15^\circ$  bestimmt.

J. Thomsen (4) theilt einige Beobachtungen über *Zink-*

(1) Compt. rend. 87, 1082. — (2) Ann. Phys. [2] 4, 283. — (3) JB. f. 1877, 243 und dieser Bericht S. 238. — (4) Ber. 1878, 2044.

*sulfhydrat* mit. Wenn man eine verdünnte Lösung von Zinksulfat mit einer äquivalenten Menge einer Schwefelnatriumlösung versetzt, so wird alles Zink niedergeschlagen; der Niederschlag ist wasserhaltiges Schwefelzink. Wenn man eine äquivalente Menge von Natriumsulfhydrat anwendet, so ist die Fällung ebenfalls vollständig, die Lösung reagirt schwach sauer, der Niederschlag ist wahrscheinlich Zinksulfhydrat. Wenn man dagegen die Zinklösung mit dem doppelten Aequivalent von Natriumsulfhydrat versetzt, so erhält man eine klare schwach opalisirende Flüssigkeit, welche sowohl mit Natron als mit Säuren einen Niederschlag von Zinksulfhydrat giebt. Das Verhalten des Natriumsulfhydrats gegen Zinklösungen ist demnach ganz analog mit demjenigen des Natronhydrats.

A. Kupffer (1) macht darauf aufmerksam, daß das künstlich zu erhaltende *übermangans. Zink* (*Zincum hypermanganicum*), welches gewöhnlich durch Zersetzung von Kaliumpermanganat mit Zinksiliciumfluorid bereitet werde, durch seine Zersetzlichkeit sich auszeichne, und daß der einzige Weg ein reines Präparat zu erhalten, in der Darstellung von übermangans. Baryt und Zersetzung desselben mit schwefels. Zink bestehe.

T. A. Readwin (2) theilt einen weiteren Fall einer spontanen Formänderung (3) mit, welchen Er an einem Stück *Cadmiummetall*, das sich in einer fest verschlossenen und versiegelten Flasche befand, beobachtet hatte.

A. und G. Denegri (4) empfehlen Galmei von Oneta, Provinz Bergamo, zur Darstellung von *Indium*.

P. Schützenberger (5) hat bei der Elektrolyse verschiedener Kupferlösungen, am besten einer 10 procentigen Kupferacetatlösung, eine *allotropische Modification des Kupfers* aufgefunden. Man läßt die Kupferlösung vorher einige Minuten kochen, um sie schwach basisch zu machen, und zerlegt sie durch einen Strom von 2 Bunsen'schen oder 3 Daniell'schen

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1878, 481. — (2) Chem. News 37, 172. — (3) JB. f. 1877, 301. — (4) Ber. 1878, 1249 (Corresp.). — (5) Compt. rend. 88, 1265.

Elementen. Das die negative Elektrode bildende Platinblech wird in einer Entfernung von 3 bis 4 cm parallel mit der positiven Kupferplatte angebracht; seine Dimensionen dürfen etwas kleiner sein, als die der positiven Elektrode. In diesem Fall bedeckt sich die der positiven Elektrode zugewendete Seite des Platins mit einer Schicht allotropischen Kupfers, während die andere Seite eine weniger dichte Ablagerung von gewöhnlichem Kupfer erhält. Die neue Modification ist weniger roth als das gewöhnliche Kupfer und so außerordentlich spröde, daß sie sich in einem Achatmörser zum feinsten Pulver zerreiben läßt. Ihr spec. Gewicht, das sich wegen der großen Oxydirbarkeit nur annähernd bestimmen läßt, liegt zwischen 8,0 und 8,2, während das des gewöhnlichen Kupfers 6,9 ist. Es ist außerordentlich oxydirbar, die von dem Platin abgelösten Platten irisiren schon in wenigen Minuten in allen Nüancen und nehmen schließlic eine tief indigblaue Farbe an. Im gepulverten Zustand verwandelt es sich schon nach kurzer Zeit in schwarzes Kupferoxyd. Charakteristisch ist sein Verhalten gegen eine mit dem 10fachen Gewichte Wasser verdünnte Salpetersäure. War es oberflächlic oxydirt, so wird es zuerst blank und wird dann unmittelbar unter Entwicklung von *Stickoxydul* angegriffen, während es sich gleichzeitig mit einem schwarzen Ueberzug bedeckt. Beim Erhitzen oder durch längere Berührung mit verdünnter Schwefelsäure wird es in die gewöhnliche Modification verwandelt, wobei manchmal eine bemerkbare Wärmeentwicklung stattfindet. Dabei entbindet sich beim Erhitzen im Vacuum oder im Kohlensäurestrom kein Wasserstoff, so daß die veränderten Eigenschaften des Kupfers nicht etwa einer Beimengung von Kupferhydrür oder eingeschlossenem Wasserstoff zuschreiben sind. Auch andere Metalle lassen sich durch Elektrolyse passender Lösungen in eigenthümlichen Allotropien erhalten. So erhielt Er (1) bei der Elektrolyse einer alkalischen Bleilösung eine Modification des Bleies, welche sich schon nach

(1) Compt. rend. 98, 1897.

weniger als einer Stunde in gelbes krystallinisches Bleioxyd verwandelt hatte.

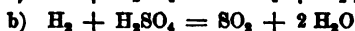
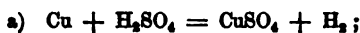
G. S. Johnson (1) hat zur Erklärung der abweichenden Angaben, welche von verschiedenen Beobachtern über die *Aufnahme von Wasserstoff durch glühendes Kupfer* gemacht worden sind, eine größere Reihe von Versuchen ausgeführt, aus denen hervorgeht, 1) daß das hydrogenisirte Kupfer fast allen Wasserstoff im Vacuum oder bei der Rothglühhitze zurückhält, 2) daß dasselbe Metall unter verschiedenen Bedingungen verschiedene Quantitäten Wasserstoff einzuschließen vermag. Die hierdurch veranlaßten Irrthümer vermeidet man am besten, wenn man nach Thudichum (2) das reducirte Metall vorher einige Zeit im Kohlensäurestrom glüht. Nach Ihm nimmt auch glühendes Kupferoxyd Kohlensäure auf, welche erst beim Schmelzen des ersteren entweicht.

O. Loew (3) kam veranlaßt durch die Thatsache, daß eine Auflösung von Kupferoxydhydrat in Ammoniak eine reichliche Menge von salpetriger Säure bildet, auf die Vermuthung, daß das *Kupferoxyd-Ammoniak als Oxydationsmittel* manchen Körpern gegenüber fungiren könne. Er fand auch in der That, daß durch dieses Reagens manche Körper, besonders stickstoffhaltige organische, weitgehende Veränderungen erfahren.

S. Pickering (4) hat die Einwirkung der *Schwefelsäure auf Kupfer* näher untersucht. Nach Ihm sind es nur zwei primäre Reactionen, welche gleichzeitig stattfinden. Nach der ersten bildet sich Kupfersulfat und schweflige Säure :



eine Reaction, welche sich wahrscheinlich aus den zwei Phasen :



zusammensetzt. Nach der zweiten bildet sich Kupfersulfür neben Kupfersulfat :

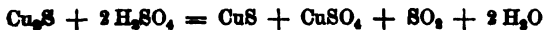
(1) Chem. News 37, 271. — (2) JB. f. 1876, 966. — (3) J. pr. Chem. [2] 13, 298. — (4) Chem. Soc. J. 33, 112; Chem. News 37, 86.



Andere Producte, welche sich hierbei bilden, sind durch die secundäre Wirkung der Schwefelsäure auf das Kupfersulfür veranlaßt. Die Einwirkung beginnt bei 19° und nimmt sehr rasch mit steigender Temperatur zu; doch findet erst bei 130° eine wahrnehmbare Gasentwicklung statt. Das entwickelte Gas enthält weder Sauerstoff noch Wasserstoff noch eine Spur von Schwefelwasserstoff. Das Kupfersulfür scheidet sich auf dem Metall selbst und nicht in der Flüssigkeit ab, es besitzt keine krystallinische Structur, sondern ist vollkommen amorph, es wird weder beim Liegen an der Luft noch beim Trocknen bei 100° oxydirt und unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem durch Fäßen mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Kupfersulfid. Der Einfluß der Temperatur auf die Reaction wurde von Ihm durch zahlreiche Versuche bei verschiedenen Temperaturen festgestellt. Es mögen hier folgende Erwähnung finden. Bei 19° werden 0,0003 Proc. Kupfer, bei 100° 0,104 Proc., bei 150° 2,31 Proc. in einer Minute, bei 220° 70,57 Proc. in einer halben Minute und bei 270° 100 Proc. in wenigen Secunden gelöst. Das Verhältniß zwischen gebildetem Sulfür und Sulfat ist bei niederen Temperaturen wie 2:3, bei höheren Temperaturen scheint weniger Sulfür gebildet zu werden. Zur Aufklärung der secundären Reactionen hat Er noch das Verhalten der concentrirten Schwefelsäure gegen Kupfersulfid und -sulfür näher untersucht. Das erstere wird nach der Gleichung :



das letztere nach der Gleichung :



angegriffen. Aus experimentellen und theoretischen Gründen zieht Er den Schluß, daß die Bildung des Kupfersulfürs weder durch den nascenten Wasserstoff, noch durch Schwefelwasserstoff, noch durch die Verbindung des Metalls mit freiem Schwefel, sondern durch eine directe Wirkung des Kupfers auf den Schwefel der Schwefelsäure erfolge. In einigen Fällen wurde auch die Bildung eines Sublimats von Schwefel beobachtet. Dasselbe entstand jedoch immer

nur nach vollständiger Lösung des Kupfers und rührte daher jedenfalls von dem bei der Zersetzung des Kupfersulfids auftretenden Schwefel her, welcher sich an den Wänden des Gefäßes hinaufgezogen hatte. Auch der Einfluß des galvanischen Stroms auf diese Reactionen wurde untersucht. Bildete das Kupfer die positive Elektrode, so löste es sich rascher und bildete mehr Sulfür, bildete es die negative Elektrode so entstand mehr Kupfersulfat. Bezüglich des mit andern Metallen verunreinigten Kupfers wurde beobachtet, daß dieses sich rascher löste und daß gewöhnlich beide Sulfide entsprechend der rascheren Bildung von Sulfür und seiner darauf folgenden Zersetzung durch die Schwefelsäure entstehen. Schließlich wurde noch die Wirkung verdünnterer Säuren untersucht und gezeigt, daß schon eine Säure  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  keine Wirkung mehr auf reines Kupfer ausübt.

Fr. Kessel (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Bildung von *Doppelsalzen des unterschweflgs. Kupferoxyduls* fortgesetzt. Es ist Ihm gelungen das gelbe Salz in der von Siewert (3) gegebenen Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuS}$  nur von anderem Wassergehalt zu erhalten, wenn man dafür Sorge trägt, daß während des Ausscheidens durch Hineinwerfen von Schnee die Temperatur auf  $0^\circ$  gehalten wird. Er findet ferner, daß das Verhältniß, in welchem die beiden Salze auf einander reagiren, nicht das von Siewert angegebene  $5\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 : 3\text{CuSO}_4$ , sondern  $2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 : \text{CuSO}_4$ ; oder ein Multiplum hiervon ist; daß der Bildung des Salzes übrigens die eines Doppelsalzes mit mehr Natriumhyposulfit vorausgehe, schließt Er aus der plötzlichen Gelbfärbung nach einem gewissen Zusatz von Kupfersulfatlösung, sowie daraus, daß das farblose Gemenge mit Natronlauge keinen Niederschlag giebt, daß dagegen, wenn man dem Gemenge noch so viel  $\text{CuSO}_4$ -Lösung hinzugesetzt hat, daß eben die Gelbfärbung eintritt, Natronlauge sofort einen Niederschlag von Kupferoxydul bewirkt. Er hat ferner die bei

(1) Ber. 1878, 1581. — (2) JB. f. 1877, 278. — (3) Pogg. Ann. 58, 328.

der Reaction auftretende freie Schwefelsäure bestimmt, indem Er den aus der Zersetzung von überschüssigem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  durch dieselbe resultirenden Schwefel ermittelte und gefunden, daß auf 2 Mol.  $\text{CuSO}_4$  1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kommt, was vollkommen der ersten Phase der Reaction :



entspricht. Das über Schwefelsäure getrocknete gelbe Salz wollte Er wie früher durch Uebergießen mit Salzsäure in das weiße Salz überführen, fand jedoch, daß sich dasselbe diesmal mit tiefdunkelbrauner Farbe in der Salzsäure löste; Er glaubt, daß dies verschiedene Verhalten in dem verschiedenen Wassergehalt begründet sei. Alkohol schlägt aus der braunen Lösung ein chokoladefarbiges Pulver nieder, das beim Erhitzen sich in Schwefelkupfer, schweflige Säure, Schwefel und schwefelsaures Natron zersetzt, in Wasser und verdünnter Salzsäure unverändert löslich ist, beim Kochen mit letzterer aber schweflige Säure entwickelt und einen Niederschlag von Schwefelkupfer erzeugt. Schwefelammonium und Natronlauge fällen die verdünnte wässrige Lösung nicht; aus der concentrirten wird durch Natronhydrat ein Gemenge von Kupferoxydul und Schwefelkupfer niedergeschlagen. Zink entwickelt in der salzsäuren Lösung Schwefelwasserstoff. Ammoniak, ohne Wirkung in der Kälte, scheidet beim Kochen Schwefelkupfer ab, indem sich die Flüssigkeit blau färbt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel :  $\text{Cu}_2\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2, 2 \text{CuS}$ .

J. Thomsen (1) schließt aus verschiedenen besonders auch thermischen Gründen, daß das aus einer Lösung eines Kupferoxydsalzes mittelst Schwefelwasserstoff niedergeschlagene Schwefelkupfer nicht *Kupfersulfid*  $\text{CuS}$ , sondern ein Gemenge eines schwefelärmeren Sulfids mit Schwefel ist. Zur Bestimmung des gebildeten Schwefelkupfers hat Er eine verdünnte Lösung von Kupfervitriol mit dem doppelten Aequivalent von Schwefelnatrium gefällt, die durch aufgelösten Schwefel stark gelbe

(1) Ber. 1878, 2048.



Flüssigkeit abfiltrirt und den Niederschlag ausgewaschen. Derselbe zeigt über Kalk getrocknet die Zusammensetzung  $\text{Cu}_4\text{S}_3$ .

C. F. Crofs und S. Suguira (1) haben die Einwirkung der *Halogene auf Metalloxyde, zunächst auf Bleioxyd*, bei höherer Temperatur näher untersucht. Bei der Einwirkung eines Gemenges von Jod und Luft auf Bleioxyd entsteht ein gelbes Pulver vom spec. Gewicht 7,81 und von der Zusammensetzung  $\text{Pb}_9\text{J}_2\text{O}_8$ . Bei Anwendung von reinem Jod, übrigens unter den gleichen Bedingungen, entsteht ein orangegelbes Pulver  $\text{Pb}_9\text{J}_4\text{O}_6$ . Bei der Einwirkung von Brom und Luft entsteht ein graues Product  $\text{Pb}_4\text{Br}_5\text{O}_3$ . Reines Brom giebt eine hellbraune krystallinische Masse  $\text{Pb}_7\text{Br}_{11}\text{O}_3$ . Chlor und Luft liefert die Chloride  $\text{Pb}_{12}\text{Cl}_{21}\text{O}_4$  und  $\text{Pb}_8\text{Cl}_{16}\text{O}$ ; reines Chlor  $\text{Pb}_4\text{Cl}_7\text{O}$ . Sie haben ferner noch die Einwirkung des Jods auf die Oxyde und Carbonate der Erdalkalien näher studirt und gefunden, daß bei Gegenwart von Jod Perjodate an der Stelle der Oxyjodide auftreten. Erst bei Ausschluß der Luft kann die Bildung von Perjodat nicht mehr beobachtet werden.

H. Debray (2) hat das *Sesquioxyd des Bleis*  $\text{Pb}_2\text{O}_3 = \text{PbO}_2 \cdot \text{PbO}$ , das nach Winckelblech (3) bei der Einwirkung von Hypochloriten auf alkalische Bleilösungen entstehen soll, hierbei aber nicht entsteht — das bei dieser Reaction gebildete braune Oxyd ist stets eine Mischung von Monoxyd mit Dioxyd in variablen Verhältnissen — auf andere Weise dargestellt. Wird das Bleihyperoxyd auf eine Temperatur von  $440^\circ$  erhitzt, so entwickelt sich Sauerstoff und es bildet sich Mennige, wie auch beim Erhitzen von Bleioxyd in der Luft oder in reinem Sauerstoff auf diese Temperatur oder darüber Mennige sich bildet. Erhitzt man dagegen das Bleihyperoxyd nur auf  $350^\circ$ , so bildet sich, wenn man mit dem Erhitzen aufhört, nachdem die zuerst rasche Entwicklung des Sauerstoffs sich verlangsamt hat, Bleis sesquioxyd als ein grünlichbraunes Pulver. Ebenso wird bei der

(1) Chem. Soc. J. 33, 405. — (2) Compt. rend. 88, 513. — (3) J. pr. Chem. [1] 10, 227.

Einwirkung von Luft oder Sauerstoff auf Bleioxyd oder besser Bleicarbonat, das nur auf 350° erhitzt ist, dieses Sesquioxid gebildet. Doch darf das Erhitzen nicht sehr lange fortgesetzt werden, weil sich sonst das gebildete Sesquioxid dissociert und in Mennige verwandelt, welche einer Oxydation zu dem Sesquioxid nicht mehr fähig ist.

F. Matthey (1) hat eine eigenthümliche *Zersetzung des Bleisulfats durch Chlornatrium* bei Gegenwart von Bleioxyd beobachtet, darin bestehend, daß bei Anwendung äquivalenter Mengen Bleisulfat und Chlornatrium etwa die Hälfte in Bleichlorid und Natriumsulfat umgesetzt wird. Die Menge des Bleioxyds kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen eine wechselnde sein, ohne auf die Intensität der Reaction einen Einfluß auszuüben. Nach mehrmals wiederholter Behandlung mit Chlornatrium, wobei stets eine ähnliche Einwirkung stattfindet, bleibt schließlic ein Gemenge zurück, welches neben etwas unverändertem Bleisulfat aus einem übrigen schon beim Kochen mit Wasser zersetzbaren Doppelsalz von Bleichlorid und Bleicarbonat besteht.

Th. W. Salter (2) beschreibt die Darstellung einiger *Thalliumfarben* von außerordentlicher Schönheit. Die *gelben* und *orangeröthen* Farben bestehen aus Chromaten des Thalliums und werden auf nassem Wege bereitet. Ein sehr feuriges *Grün* erhält man beim Glühen von gelbem Thalliumchromat mit Borsäure, ein Dunkelbraun wird durch Fällen einer Thalliumlösung mit verdünntem Schwefelammonium erhalten.

C. Frommüller (3) beschreibt im Anschluß an frühere Versuche (4) einige *Doppelsalze des Thalliumcyanürs* und ein neues *Thalliumcyanürcyanid*. Von den Doppelcyaniden wurden besonders die von Silber, Zink, Quecksilber und Kobalt näher untersucht. *Cyansilberthallium* AgCN, TiCN, leicht lösliche wasserfreie Krystalle, wahrscheinlich aus Würfeln bestehend.

(1) Arch. Pharm. [3] 13, 288. — (2) Chem. News 37, 96. — (3) Ber. 1878, 91. — (4) JB. f. 1878, 294.

100 Thl. Wasser lösen bei 16° 7,4 und bei 0° 4,7 Thl. Salz. Seine Lösung ist beständiger als die des Cyanthalliums, sie lässt sich auf dem Wasserbad eindampfen und wird auch durch Kohlensäure nicht so leicht zersetzt. *Cyansinkthallium*  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ , 2  $\text{TiCN}$ , wasserfreie weiße reguläre Krystalle; beobachtete Formen:  $\frac{0}{2}$ ,  $\frac{0}{2} \infty 0$ ,  $\infty 0 \infty$ ,  $\frac{0}{2} \infty 0 \infty$ ; 100 Thl. Wasser lösen bei 31° 29,6 Thl., bei 14° 15,2 und bei 0° 8,7 Thl. Salz. *Cyanquecksilberthallium*  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , 2  $\text{Ti}(\text{CN})$  warzenförmige farblose reguläre Krystalle vorwaltend  $\infty 0 \infty$ , dann  $\infty 0 \infty$ , 0 auch 0 allein. 100 Thl. Wasser lösen bei 10° 13,3 Thl. und bei 1° 7,9 Thl. des Salzes. *Cobaltidcyanthallium*  $\text{Co}_2(\text{CN})_{12}$ ,  $\text{Ti}_6$  wird analog dem Kobaltidcyankalium durch Zusammenbringen von Kobaltoxydul, Thalliumoxydul und Blausäure dargestellt. Schwach gelblich gefärbte Krystallkrusten ohne bestimmt erkennbare Form; 100 Thl. Wasser lösen bei 19,5° 10, bei 9,5° 5,9 und bei 0° 3,6 Thl. Salz. *Thalliumcyanürcyanid*  $\text{Ti}_2(\text{CN})_4$  bildet sich beim Lösen des Thalliumoxyds in etwa 20 procentiger Blausäure. Die Lösung giebt eingedampft prächtige farblose rhombische Krystalle. Nach Messungen von Moesta hat die Grundpyramide eine Mittelkante von 126°8', die Polkanten haben Winkel von 99°3' und 100°55'. 100 Thl. Wasser lösen bei 30° 27,3, bei 12° 15,3 und bei 0° 9,7 Thl. des Cyanürcyanids. Die Lösung reagiert neutral und zersetzt sich bei fortgesetztem Erwärmen unter Bräunung in Ameisensäure, Kohlensäure und Ammoniak, in ähnlicher Weise zersetzt sich auch das trockene Salz bei längerem Aufbewahren. Beim Erhitzen auf 125 bis 130° schmilzt die Verbindung unter stürmischer Entwicklung von Cyan. Das Thalliumcyanürcyanid verhält sich wie eine Mischung von Cyanür mit Cyanid. Verdünnte Säuren zersetzen es unter Freiwerden von Cyanwasserstoff; Kalilauge oder feuchtes Quecksilberoxyd fällen Thalliumoxydhydrat, Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Thalliumsulfür  $\text{Ti}_2\text{S}$ , zugleich entsteht hierbei Rhodanthallium und freie Blausäure. Das *Rhodanthallium* bildet sich auch leicht beim Kochen einer Lösung von Cyanthallium mit Schwefel. Eine Lösung des Thalliumcyanürcyanids bringt

mit den meisten Metalllösungen charakteristisch gefärbte Niederschläge hervor, die jedoch aus den einfachen Cyanüren der betreffenden Metalle bestehen. Mit Jodkalium entsteht sofort ein gelber Niederschlag von Thalliumjodür, während die Flüssigkeit den Geruch des Jodcyans zeigt.

M. P. Muir (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Wismuthverbindungen* fortgesetzt. Er zeigt zunächst das gänzlich verschiedene Verhalten des *Wismuthchlorids* gegenüber dem Phosphortrichlorid, das gewissen Körpern gegenüber als Reductionsmittel aufzutreten vermag. Während Phosphortrichlorid nach Michaëlis (2) auf Chlorschwefel, schweflige Säure, Chromoxychlorid lebhaft einwirkt, ist Wismuthtrichlorid darauf ohne Einwirkung. Für das *neutrale Wismuthoxalat*  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ , für welches von Souchay und Lenssen (3) ein Wassergehalt von  $7\frac{1}{2}$  Mol. angegeben wurde, konnte Er nur einen solchen von 6 Mol. nachweisen. Er zeigt dann ferner, daß dasselbe schon weit unterhalb der Rothgluth eine Zersetzung erleidet, indem metallisches Wismuth sich bildet. Das beim Kochen mit Wasser gebildete basische Salz  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{O}$ , für welches Souchay und Lenssen  $1\text{H}_2\text{O}$ , Heintz (4) sogar  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  als zur Formel gehörend angenommen haben, findet er wasserfrei. Daran schloß sich Versuche, welche Er mit den Salzen der sogenannten *Wismuthsäure* ausgeführt hat. Dieselben bestätigen zum Theil die schon von Jacquelin (5) erhaltenen Resultate, zeigen aber auch gleichzeitig, daß die Verbindung des Kalis mit diesen höheren Wismuthoxyden eine so außerordentlich lockere ist, daß sie kaum den Namen einer Säure verdienen. Versuche *Sulfosalze des Wismuths* oder ein höheres Sulfid als  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , oder die von Schneider (6) beschriebene lösliche Verbindung zu erhalten, führten nicht zum Ziel. Schließlich macht Er noch einige Angaben über das *Wismuthjodid*. Er findet, daß das durch Fällern erhaltene durch kaltes Wasser leicht zer-

(1) Chem. Soc. J. 22, 192; Chem. News 27, 130. — (2) JB. f. 1876, 264; f. 1877, 280. — (3) JB. f. 1859, 243. — (4) JB. f. 1859, 277. — (5) J. pr. Chem. [1] 14, 1. — (6) JB. f. 1860, 179.

legt wird, unter Bildung von rothem Wismuthoxyjodid; im Uebrigen ist die Oxydation eine schwierigere und weniger vollständige als bei den entsprechenden Chloriden und Bromiden.

A. Carnot (1) macht auf einen beinahe nie fehlenden 1,1 bis 9,8 Prom. betragenden *Bleigehalt* in einer Reihe von ihm untersuchter Proben von *basisch-salpeters. Wismuthoxyd* aufmerksam. — A. Riche (2) zeigt ferner, daß dieselben häufig nur die Hälfte, in einem Ausnahmefalle sogar nur den zwanzigsten Theil der Salpetersäure enthalten, welche sie der Formel  $\text{BiONO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  gemäß enthalten sollten, und daß dies durch die fehlerhafte Gewohnheit der Fabrikanten bedingt sei, das basische Salz statt mit reinem Wasser mit verdünntem Ammoniak auszufällen. Bezüglich des Bleigehalts konnte Er nur in einem einzigen Falle 3,4 Prom., sonst immer nur weniger als 1 Prom. nachweisen. Carnot (3) erwidert, daß diese letzteren von den Seinen abweichenden Angaben durch die Verschiedenheit der analytischen Methode verursacht sein könnten. Er beschreibt daher Seine Methode ausführlich.

Auch Chapuis und Linossier (4) machen Mittheilung über den *Bleigehalt des käuflichen basischen Wismuthnitrats*.

W. G. Piper (5) macht auf einen fast stets vorhandenen Ammoniakgehalt des *Bismuthum subnitricum* aufmerksam.

E. A. Letts (6) hat einen Rückstand untersucht, welcher beim Lösen von käuflichem *Wismuth* erhalten wurde, und in demselben hauptsächlich Selen- und Tellurverbindungen des Wismuths, Silbers und Golds nachgewiesen.

F. W. Fletscher (7) beschreibt ein eigenthümliches *Doppeljodid* von *Wismuthtrijodid* mit *jodwasserstoffsaurem Chinin*  $(\text{BiJ}_3)_2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_3 \cdot \text{HJ}$ . Dasselbe ist ein schön rother Niederschlag, der wie das Kupfer-Quecksilberjodid die Eigenthümlichkeit besitzt beim Erwärmen seine Farbe in schwarz umzu-

(1) Compt. rend. 88, 718; im Auss. Dingl. pol. J. 320, 98. — (2) Compt. rend. 88, 1502; im Auss. Dingl. pol. J. 320, 95. — (3) Compt. rend. 87, 208. — (4) Compt. rend. 87, 169. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 7, 849. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 8, 405. — (7) Pharm. J. Trans. [3] 8, 231.

wandeln, beim Erkalten dagegen seine ursprüngliche Farbe wieder anzunehmen. Es ist wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, dagegen wird es vollständig von einer alkoholischen Jodkaliumlösung aufgenommen; stärkere Säuren zersetzen es unter Freiwerden von Jod und Ammoniak, unter Zerstörung der Farbe und Hinterlassung eines unlöslichen Rückstandes von Wismuthoxyd und Chinin. Gerrard (1) macht dazu die Bemerkung, daß dieses rothe Salz schon früher beschrieben worden sei, worauf Fletscher (2) erwiedert, daß möglicherweise darunter der rothe Niederschlag verstanden sein könnte, welcher durch Einwirkung von Jodkalium auf basisches Wismuthnitrat entstehe.

S. C. Betty (3) beschreibt die Darstellung und Anwendung von öls. *Wismuthoxyd*, Williams (4) die einer Verbindung von *Glycerin mit Wismuthnitrat*, ausgezeichnet dadurch, daß es in überschüssiger Kalilauge sich löst.

Th. Carnelley und L. T. O'Shea (5) haben Ihre (6) Angaben über das *Zinntetrabromid* vervollständigt. Die nach der Dumas'schen Methode ausgeführte Dampfdichtebestimmung entsprach dem Molekulargewicht  $\text{SnBr}_4$ .

R. Schneider (7) macht bezüglich der neuen Atomgewichtsbestimmung des Antimons durch Cooke (8) einige Bemerkungen, worin Er den Gefühlen der Befriedigung und Genüthung Ausdruck verleiht, welche Ihm die Bestätigung des von Ihm früher gefundenen Atomgewichts durch die neueren Bestimmungen von Cooke gewährt habe.

B. W. Gerland (9) hat nun auch (10) die *Sulfate des Vanadinpentoxyds* näher untersucht. Vanadinsäureanhydrid löst sich je nach seiner Darstellung mehr oder weniger leicht in Schwefelsäure auf. Das geschmolzene krystallinisch erstarrte Pentoxyd

(1) Pharm. J. Trans. [8] 254, 297, 320. — (2) Ebendas. [8] 297. — (3) Pharm. J. Trans. [8] 469, 484. — (4) Ebendas. [8] 470, 484. — (5) Chem. Soc. J. 55. — (6) JB. f. 1877, 278. — (7) Ann. Phys. [2] 365. — (8) JB. f. 1877, 284. — (9) Ber. 1878, 98; Chem. News 37, 127, 138. — (10) Vgl. JB. f. 1877, 290.

löst sich nur langsam, das durch Erhitzen des Ammoniumvanadins bei niedriger Temperatur erhaltene dunkelbraunrothe Oxyd dagegen leicht und unter Wärmeentwicklung in derselben auf. Die goldfarbige Metavanadsäure  $VHO_3$  verhält sich trotz der feinen Vertheilung dem stark erhitzten heller gefärbten Vanadinpentoxyd ähnlich. Die erhaltenen Lösungen sind concentrirt syrupartig und rothbraun wie Eisenchlorid und werden durch Verdünnen gelb und darauf grün; stark eingedampft scheiden sie ein hartes krystallinisches Salz von der Farbe des krystallisirten Eisenchlorids ab; sie sind sehr empfindlich gegen reducirende Substanzen, so daß ihre Reindarstellung nur bei vollständigem Fernhalten von Staub und Feuergasen möglich ist. Zur Darstellung des Trisulfats  $V_2O_5, 3SO_3$  suchte Er nach Berzelius' Vorschlag die überschüssige Schwefelsäure bei möglichst niedriger Temperatur ( $200^\circ$ ) abzuräumen. Es zeigte sich jedoch, daß neben einer theilweisen Reduction zu dem unlöslichen Sulfat des Vanadintetroxyds auch schon eine Zersetzung des Vanadinsäuretrisulfats stattgefunden hatte. Das Verhältniß zwischen  $SO_3 : V_2O_5$  ergab sich wie 2,3:1. Dagegen läßt sich diese Verbindung erhalten durch lebhaftes Kochen der Lösung des Vanadinpentoxyds in viel überschüssiger Schwefelsäure. Es scheiden sich hierbei theils undurchsichtig braune, theils durchsichtige rubinrothe stark glänzende oktaëdrische Krystalle, oder bei weniger lang fortgesetztem Kochen während des Erkalts feine goldgelbe lebhaft glänzende Nadeln ab, welche mit großer Begierde Feuchtigkeit anziehen und zu einem gelbbraunen Syrup zerfließen. In kaltem Wasser oder Alkohol lösen sie sich klar, aber schon geringe Temperaturerhöhung veranlaßt die Ausscheidung brauner Vanadinsäure. Ihre Reindarstellung ist sehr schwierig, da die gleichzeitige Bildung von unlöslichem schwefels. Vanadintetroxyd kaum zu vermeiden ist. Ihre wahrscheinlichste Zusammensetzung mit Rücksicht auf ihre Zerfließlichkeit und die Schwierigkeiten der Reindarstellung ist  $V_2O_5, 3SO_3$ . Wird die Lösung des Vanadinpentoxyds in überschüssiger Schwefelsäure statt bis zum Kochen nur auf  $130$  bis  $150^\circ$  längere Zeit erhitzt, so scheiden sich harte undurchsichtige ziegelrothe Krusten

ab, deren Analyse darauf hindeutet, daß sie aus Vanadinsäuredisulfat  $V_2O_5, 2 SO_3$  bestehen, während Fritzsche (1), der diese Krusten schon beobachtet hatte, für dieselben die Zusammensetzung  $V_2O_5, 2 SO_3 + H_2O$  angenommen hatte. Reiner läßt sich diese Verbindung durch Erhitzen des Trisulfats auf die Temperatur des schmelzenden Bleies erhalten. Es hinterbleibt eine hellrothe Masse mit lebhaft glänzenden kleinen Krystallflächen, welche an feuchter Luft zerfließt, aber schon durch die geringste Menge flüssigen Wassers unter Ausscheidung von Vanadinsäure sich zersetzt. Bezüglich der Dialyse der Lösungen von Vanadinpentoxyd in überschüssiger Schwefelsäure hat Er folgendes beobachtet. Eine heiß bereitete oder gekochte Lösung von Vanadinpentoxyd in überschüssiger Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und auf den Dialysator gebracht, tritt rasch die freie Säure mit wenig Vanadin an das äußere Wasser ab, bis eine Verbindung  $V_2O_5, 4 SO_3$  übrig geblieben ist; von diesem Punkte an verläßt die Ausscheidung der Schwefelsäure nur langsam und die Zusammensetzung der rückständigen Lösung nähert sich immer mehr und mehr der Formel  $V_2O_5, 2 SO_3$ . Wesentlich verschieden verhält sich eine kalt bereitete Lösung des amorphen Vanadinpentoxyds in überschüssiger Schwefelsäure; dieselbe wird sehr bald blutroth wie Eisenacetat, und schon nach zweimaligem Wechseln des Wassers hat sich eine große Menge brauner Vanadinsäure auf dem Dialysator und eine geringere im äußeren Wasser abgeschieden. Er glaubt daher annehmen zu dürfen, daß die kalt bereitete Lösung nur eine molekulare Vereinigung des Vanadinpentoxyds mit Schwefelsäure, die heiß bereitete dagegen die atomistische Verbindung  $(V_2O_5), 3 SO_3$  enthält. Werden berechnete Mengen von  $(V_2O_5), 3 SO_3$  und  $K_2SO_4$  in wenig Wasser gelöst mit einander gemischt, so scheiden sich bald bernsteingelbe Krystalle oder traubige Massen aus, welche einer Verbindung  $K_2O, V_2O_5, 2 SO_3 + 6 H_2O$  entsprechen. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Gegenwart von mehr oder weniger

(1) JB. f. 1851, 85.



freier Schwefelsäure, sowie auch durch Vermischen des an der Luft zerflossenen basischen Sulfats  $V_2O_5, 2SO_3$  mit Kaliumsulfatlösung. Die Krystalle erreichen oft die Größe von 2 bis 3 mm, sind unveränderlich an der Luft, verlieren aber ihr Wasser vollkommen bei  $100^\circ$ ; von kaltem Wasser werden sie zersetzt unter Bildung eines braunen Schlammes und einer gelben Lösung. Der erstere enthält nur noch Spuren von Schwefelsäure. Ammoniumsulfat giebt eine ähnliche Doppelverbindung. Concentrirte Lösungen von  $Am_2SO_4$  und  $V_2O_5, 3SO_3$  scheiden über Schwefelsäure rostbraune warzige aus mikroskopischen sehr feinen Nadeln bestehende Gebilde ab, welche sich von der vorigen Verbindung dadurch unterscheiden, daß sie von kaltem Wasser ohne Abscheidung von Vanadinsäure gelöst werden. Ihre Zusammensetzung ist annähernd  $Am_2O, V_2O_5, 2SO_3 + 4H_2O$ . Mit Natrium- und Magnesiumsulfat scheint sich das Sulfat des Vanadinpentoxyds weder zu verbinden noch umzusetzen.

H. Baker (1) beschreibt einige *Oxyfluoride des Vanadins*. *Blättriges Kaliumfluoroxovanadat*  $6KFl, V_2O_5, 2VOFl + 2H_2O$ . Vanadinpentoxyd löst sich leicht und unter bedeutender Temperaturerhöhung in saurem Fluorkalium. Beim Erkalten scheiden sich gelbe krystallinische Kügelchen aus, die aus Anhäufungen von wahrscheinlich hexagonalen Täfelchen bestehen. Es löst sich in Wasser mit tiefgelber Farbe. *Nadelförmiges Kaliumfluoroxovanadat*  $3HKFl, 2VOFl$ , bildet sich beim Lösen des vorhergehenden Salzes in warmer wässriger Flußsäure in langen dünnen büschelförmigen Nadeln, welche getrocknet nach Flußsäure riechen, Glas rasch angreifen und von kalter Schwefelsäure unter Aufbrausen zersetzt werden. *Ammoniumfluoroxovanadate* bilden sich leicht beim Auflösen von Vanadinpentoxyd in saurem Ammoniumfluorid. Die vanadinreiche Lösung krystallisirt nicht beim Stehen, setzt man jedoch einen Ueberschuß von Wasserstoffammoniumfluorid hinzu, so scheiden sich schwach gelbliche perlmutterglänzende durchscheinende äußerst

(1) Ber. 1878, 1722; Chem. Soc. J. 22, 388.

dünne hexagonale Blättchen des *blättrigen Ammoniumfluoroxovanadats*  $6\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $2\text{VOF}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  ab. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und widersteht der Wirkung von kalter concentrirter Schwefelsäure. Setzt man zu der wässrigen Lösung mehr Wasserstoffammoniumfluorid, so fällt aus der Lösung ein hellgelber krystallinischer Niederschlag von *pyramidenförmigem Ammoniumfluoroxovanadinat*  $12\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $2\text{VOF}_3$ . Das Salz besitzt eine dem Kaliumchromat sehr ähnliche gelbe Farbe, seine Krystallform nähert sich der eines regulären Oktaeders, gehört jedoch nach seinem Verhalten gegen das polarisirte Licht nicht dem regulären System an. Durch Auflösen in warmer Flusssäure erhält man beim Erkalten *nadelförmiges Ammoniumfluoroxovanadat*  $3\text{NH}_4\text{HF}_2$ ,  $3\text{VOF}_3$  in hellgelben Nadeln oder Säulen, welche in trockenem Zustande nach Flusssäure riechen, mit kalter Schwefelsäure aufbrausen und auf Glas gelegt unter Abscheidung von Vanadinsäure sich röthlich färben. *Ammoniumfluoroxyhypovanadat*  $2\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{VOF}_3 + \text{H}_2\text{O}$  wird erhalten, wenn man zuerst durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine flusssäure Lösung von Vanadinpentoxyd Hypovanadinoxid (Vanadintetroxyd) darstellt und dazu Wasserstofffluorammonium setzt. Es scheiden sich klare blaue monokline Krystalle  $\infty \text{P} \cdot 0\text{P}$  manchmal mit einer Andeutung von  $+ \text{P}$  ab.  $a:b = 0,9653:1$ .  $\angle = 38^\circ 2'$ . Seine wässrige Lösung wird durch Alkohol gefällt; von kalter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. *Zinkfluoroxovanadat*  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $2\text{VOF}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$ , bildet sich beim Lösen von Zinkcarbonat und Vanadinpentoxyd im richtigen Verhältniß in Flusssäure und scheidet sich beim Verdampfen in harten gelben Krystallen ab, welche monoklinischen Prismen mit den Combinationen  $\infty \text{P} \cdot \infty \text{P} \cdot \infty \text{P} \cdot 0\text{P} + \text{P} \cdot \infty$ , dem Achsenverhältniß  $a:b:c = 0,93:1:0,83$  und dem Neigungswinkel  $46^\circ$  annähernd entsprechen. An der Luft zersetzt es sich langsam, indem es sich mit einer braunen bis hellrothen Schicht überzieht.

H. E. Roscoe (1) hat einige Angaben über *metallisches*

(1) Chem. News 37, 25.

*Niobium und ein neues Niobiumchlorid* gemacht. Das erstere wird erhalten, wenn man den Dampf von Niobiumpentachlorid mit Wasserstoff gemengt durch eine glühende Röhre hindurchleitet. Das so erhaltene metallische Niobium besitzt eine stahlgraue Farbe und prächtigen Metallglanz. Es wird in der Kälte von Salzsäure, Salpetersäure oder selbst Königswasser nicht angegriffen; starke Schwefelsäure löst es dagegen rasch und giebt eine farblose Lösung. Mit Chlor verbindet es sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erhitzen giebt es Niobpentachlorid und etwas Oxychlorid; im Luftstrom erhitzt, verbrennt es zu Niobsäureanhydrid. Sein spec. Gewicht ist 7,06 bei 15,5. Wird der Dampf von Niobpentachlorid durch eine glühende Röhre geleitet, so zersetzt es sich und an den Wänden der Röhre setzt sich ein schwarzer krystallinischer, jodähnlicher Anflug von *Niobtrichlorid*  $\text{NbCl}_3$  ab. Dasselbe ist nicht flüchtig, auch nicht zerfließlich und wird weder durch Wasser noch Ammoniak zersetzt, in Berührung mit Salpetersäure wird es in Niobsäure übergeführt. Wird der Dampf von *Nioboxychlorid* mit Kohlensäure über glühende Holzkohlen geleitet, so findet keine Veränderung statt. Ersetzt man die Kohlensäure durch Chlor, so wird Niobpentachlorid gebildet. Wird Niobtrichlorid in einem Kohlensäurestrom erhitzt, so entsteht ein weißes Sublimat von Nioboxychlorid und Kohlenoxyd. Es ist dies der erste Fall, daß Kohlensäure durch ein metallisches Chlorid zerlegt wird.

Nach S. Kern (1) besteht der aus salpetersäurehaltiger Lösung des *molybdäns. Ammoniaks* sich absetzende gelbe Niederschlag aus einem basischen Salz und nicht, wie Jungck (2) annimmt, aus einer isomeren Modification der Molybdänsäure. Er bestätigt ferner die Angaben von Uelsmann (3), daß derselbe auch im Dunkeln sich bildet.

J. Lefort (4) hat die Zusammensetzung und Eigenschaften einiger wolframsauren Salze, besonders der Sesquioxyde, näher

(1) Chem. News 33, 98. — (2) JB. f. 1876, 271. — (3) JB. f. 1877, 1071. — (4) Compt. rend. 33, 748.

untersucht. *Wolframsaure Thonerde*  $\text{Al}_2\text{O}_3, (\text{WoO}_3)_3 + 8 \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Fällen von Alaunlösung mit wolframs. Natron als weißer voluminöser Niederschlag in 1500 Thl. Wasser von  $15^\circ$  löslich. Das saure Salz  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{WoO}_3)_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$  entsteht, wenn man wässrige concentrirte Lösungen von Alaun und saurem Natriumwolframat mit einander vermischt, als ein weißer viel dichter Niederschlag, in 400 Wasser von  $15^\circ$  löslich. *Wolframs. Eisenoxyd*  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_3(\text{WoO}_3)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$  wird beim Fällen von Eisenacetat mit neutralem Natriumwolframat als gelber Niederschlag, der sich in ungefähr 300 Thl. Wasser von  $15^\circ$  löst, erhalten. Ein einfach basisches Salz  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2 \text{WoO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$  entsteht in ähnlicher Weise beim Fällen mit saurem Natriumwolframat als braungelber in ungefähr 50 Thl. Wasser löslicher Niederschlag. Auch die Eisenoxydulsalze geben mit neutralem oder saurem wolframsaurem Natron Niederschläge, welche jedoch so wenig beständig sind, daß sie sich nicht rein erhalten lassen. *Wolframs. Chromoxyd*, das basische Salz  $\text{Cr}_2\text{O}_3, 2 \text{WoO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$  wird beim Fällen von Chromacetat mit neutralem Natriumwolframat als blaugrüner in 400 Thl. Wasser von  $15^\circ$  löslicher, das neutrale Salz  $\text{Cr}_2\text{O}_3, 3 \text{WoO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$  beim Fällen von Chromalaun mit saurem Natriumwolframat als schmutzig grünes Pulver, ein saures Salz  $\text{Cr}_2\text{O}_3, 4 \text{WoO}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$  beim Zusammenkommen von Chromacetat und saurem Natriumwolframat und Eingießen der Mischung in starken Alkohol erhalten. *Wolframs. Uranoxyd*, basisches  $\text{U}_2\text{O}_3, \text{WoO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , gelber amorpher, wenig löslicher Niederschlag; neutrales  $\text{U}_2\text{O}_3, 3 \text{WoO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ , hellgelber amorpher Niederschlag. *Wolframs. Antimonoxyd*. Wahrscheinlich die neutrale Verbindung entsteht beim Fällen einer Brechweinsteinlösung mit neutralem wolframs. Natron als weißer schwerer beim Auswaschen mit Wasser zersetzbarer Niederschlag. Das saure Salz  $\text{Sb}_2\text{O}_3, 5 \text{WoO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$  wird als gelblicher schwerer in Wasser ziemlich und ohne Zersetzung löslicher Niederschlag beim Fällen mit saurem Natriumwolframat erhalten. *Wolframs. Wismuthoxyd* bildet sich, wenn eine Lösung von Wismuthnitrat in wässrigem Glycerin mit wolframs. Natron gefällt wird. Der entstehende weiße Niederschlag wird jedoch

schon durch Wasser in Salze von verschiedener Zusammensetzung zerlegt. Wendet man saures wolframs. Natron an und vermeidet man durch einen Zusatz von essigs. Natron das Auftreten freier Salpetersäure, so erhält man bei hinreichender Concentration weißse glimmerartige Krystalle eines sauren Salzes, wahrscheinlich  $\text{Bi}_2\text{O}_3, 6\text{W}_2\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

G. Vulpus (1) empfiehlt zur mechanischen Reinigung von Quecksilber das alte längst bekannte Verfahren, es durch ein trockenes mehrfach mit einer Nadel durchstochenes Filter von starkem Papier laufen zu lassen.

H. W. Langbeck (2) macht darauf aufmerksam, daß Mischungen von *Calomel und Zucker* im trockenen Zustande zwar nicht aufeinander einwirken werden, daß aber, wenn hierbei nicht die nöthige Sorgfalt beobachtet wurde, ein kleiner Theil des Quecksilberchlorürs in Chlorid und metallisches Quecksilber übergehen kann.

F. M. Corwin (3) hat den Einfluß verschiedener mechanischer und chemischer Agentien, wie Pulvern, Sublimiren, Behandlung mit kochendem Wasser, verdünnten Säuren oder Salzen auf *Calomel* näher untersucht.

A. Ditte (4) hat die Einwirkung gasförmiger *Halogenwasserstoffsäuren auf Quecksilbersulfat*, sowie die Einwirkung der *Schwefelsäure auf die Haloidverbindungen dieses Metalls* untersucht. Er findet, daß die von Berzelius angenommene Zersetzung des Sulfates durch Salzsäure nicht eintritt, sondern daß sich die Chlorwasserstoffsäure unter Wärmeentwicklung damit einfach zu einer schmelzbaren ohne Zersetzung flüchtigen und in schönen weißen Nadeln sublimirbaren Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{HgSO}_4 + 2\text{HCl}$  vereinigt. Derselbe Körper entsteht auch, wenn eine Lösung von Quecksilbersulfat mit concentrirter Salzsäure verdampft wird. Die Thatsache, daß diese Doppelverbindung sich ohne Zersetzung in basisches

(1) Arch. Pharm. [8] 13, 281. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 46. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 9, 105. — (4) Compt. rend. 57, 794.

Salz in Wasser löst, sowie ihre Flüchtigkeit scheint dafür zu sprechen, daß die Verbindung  $\text{HgCl}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2$  entstanden ist, und in der That wird auch derselbe in Nadeln sublimirbare Körper erhalten, wenn man Quecksilberchlorid im richtigen Verhältniß mit Schwefelsäurehydrat erhitzt. Es existirt auch eine entsprechende *Bromverbindung*, welche in gleicher Weise entweder durch Einwirkung von gasförmigem Bromwasserstoff auf trockenes Quecksilbersulfat, oder durch Abdampfen der gemischten Lösungen von Bromwasserstoff und Quecksilbersulfat, oder endlich durch Erhitzen von Quecksilberbromid mit concentrirter Schwefelsäure als ein weißes aus glänzenden Blättchen bestehendes Sublimat erhalten werden kann, das sich in Wasser ohne Bildung eines basischen Salzes löst. Mit Jodwasserstoff liefs sich dagegen eine ähnliche Verbindung nicht erhalten.

W. Roberts (1) hat über die Schmelzbarkeit von *Silber-Kupferlegierungen* und über die Dichtigkeiten von *Gold-Kupferlegierungen* Mittheilung gemacht. Seine Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt :

Schmelzpunkte von Silber-Kupferlegierungen :

| Gehalt an reinem Silber | Angenäherte Formel       | Schmelzpunkt | Gehalt an reinem Silber | Angenäherte Formel             | Schmelzpunkt |
|-------------------------|--------------------------|--------------|-------------------------|--------------------------------|--------------|
| 1000                    | Ag                       | 1040°        | 600                     | $\text{Ag}_7\text{Cu}_3$       | 857°         |
| 925                     | $\text{Ag}_7\text{Cu}$   | 981,1        | 569,6                   | $\text{Ag}_7\text{Cu}_3$       | 899,9        |
| 820,7                   | $\text{Ag}_5\text{Cu}$   | 886,3        | 561,1                   | $\text{Ag}_5\text{Cu}_4$       | 917,6        |
| 798                     | $\text{Ag}_5\text{Cu}_3$ | 887,0        | 540,8                   | $\text{Ag}_{10}\text{Cu}_{20}$ | 919,8        |
| 773,6                   | $\text{Ag}_5\text{Cu}$   | 858,3        | 500                     | $\text{Ag}_5\text{Cu}_5$       | 940,8        |
| 750,3                   | $\text{Ag}_7\text{Cu}_4$ | 850,4        | 497                     | $\text{Ag}_{15}\text{Cu}_{25}$ | 962,6        |
| 718,9                   | $\text{Ag}_5\text{Cu}_2$ | 870,5        | 459,4                   | $\text{AgCu}_2$                | 960,8        |
| 630,3                   | $\text{AgCu}$            | 846,8        | 250,5                   | $\text{AgCu}_5$                | 1114,1       |
|                         |                          |              | 0                       | Cu                             | 1380°        |

(1) Ann. chim. phys. [5] 18, 111.

## Dichtigkeiten der Gold-Kupferlegirungen :

| Gehalt an reinem Gold | Gefundene Dichte | Berechnete Dichte | Differenz | Cubischer Ausdehnungs-coefficient |
|-----------------------|------------------|-------------------|-----------|-----------------------------------|
| 1000                  | 19,3208          | 19,3020           | + 0,0188  | 0,00004245                        |
| 980,1                 | 18,8885          | 18,8355           | + 0,0080  | 0,00004270                        |
| 968,8                 | 18,5805          | 18,5804           | + 0,0001  | 0,00004284                        |
| 958,8                 | 18,3562          | 18,3605           | — 0,0048  | 0,00004296                        |
| 948,4                 | 18,1178          | 18,1378           | — 0,0205  | 0,00004308                        |
| 938,5                 | 17,9840          | 17,9801           | + 0,0089  | 0,00004319                        |
| 932,0                 | 17,7911          | 17,7956           | — 0,0045  | 0,00004326                        |
| 922,8                 | 17,5680          | 17,6087           | — 0,0407  | 0,00004337                        |
| 900,5                 | 17,1658          | 17,1750           | — 0,0097  | 0,00004360                        |
| 880,5                 | 16,8062          | 16,8047           | + 0,0015  | 0,00004380                        |
| 861,4                 | 16,4882          | 16,4680           | + 0,0202  | 0,00004399                        |

Die dritte Columnne enthält die Dichte der Legirungen unter der Voraussetzung berechnet, daß keine Volumsänderung bei der Verbindung der Metalle stattfindet. Die große Uebereinstimmung, welche zwischen dieser und der gefundenen Dichte vorhanden ist, gestattet, den Gehalt von Goldmünzen u. s. w. außerordentlich rasch durch die Bestimmung des spec. Gewichts derselben zu ermitteln. Er hat ferner durch Versuche nachgewiesen, daß die verschiedene Zusammensetzung, welche Silber-Kupferlegirungen auf der äußeren Oberfläche und im Innern zeigen, zum großen Theil von der Art des Erkaltes abhängig ist und daß wenigstens bei den silberreicheren Legirungen bei langsamem Erkalten diese Differenz eine geringere wird.

Dumas (1) kommt wieder auf die Prout'sche Hypothese zurück, die Atomgewichte für eine größere Anzahl von Elementen als ganze Vielfache von dem des Wasserstoffs zu betrachten und die bis jetzt gefundenen kleinen Abweichungen

(1) Compt. rend. 33, 65; Ann. chim. phys. [5] 14, 289; Chem. Centr. 1878, 188.

auf die Ungenauigkeit unserer Versuche zurückzuführen. Er glaubt namentlich, daß zur Feststellung der Atomgewichte außer der Anwendung sehr reiner Körper und einfacher Reactionen, der Reduction auf den luftleeren Raum auch noch andere Vorsichtsmafsregeln in Betracht gezogen werden müssen, die man bis dahin anzuwenden für nicht nöthig befunden hat. Er glaubt, daß in vielen Fällen, wenn es sich um äußerste Genauigkeit handelt, das Gewicht eines Körpers nur dann als genau anzusehen sei, wenn man ihn bei hoher Temperatur so lange im Vacuum hat verweilen lassen, bis sich nichts mehr aus ihm entwickelt und ein mit dem Apparat verbundenes Barometer auf der normalen Höhe bleibt. Als einen Beweis wie sehr diese letztere Vorsichtsmafsregel nothwendig ist, führt Er das Silber an. Er hält dafür, daß die Abweichungen, welche man bei den verschiedenen Synthesen des Chlorsilbers beobachtet hat, auf einer Sauerstoffabsorption des Silbers beruhen. Er erhitzte 1 kg reinen auf die gewöhnliche Weise dargestellten Silbers in einem Porzellanballon längere Zeit; bei 400 bis 500° begann eine Gasentwicklung von reinem Sauerstoff, welche 6 Stunden andauerte. Nach dieser Zeit hörte die Gasentwicklung auf und trat auch, als schließlichs das Metall bis zum Schmelzen erhitzt wurde, nicht mehr auf. Nach Abkühlung des Ballons fand sich in demselben ein schön krystallisirter Metallklumpen, welcher ein spec. Gew. von 10,512, also etwas höher als gewöhnlich für Silber angenommen wird, besafs. Die entwickelte Sauerstoffmenge betrug 57 ccm bei 0° und 760 mm oder 82 mg, das angewandte kg Silber enthielt daher nur 999,918 g reines Silber. Bei einem Versuch, wobei der Einfluß der Atmosphäre auf das geschmolzene Silber gesteigert wurde, erhielt Er 158 ccm = 226 mg Sauerstoff; der Silbergehalt des Metalls betrug demnach nur 999,774 g. Bei einem dritten Versuch, in einer Glasröhre ausgeführt, wurden 174 ccm = 249 mg Sauerstoff, also 999,751 g reinen Silbers gefunden. Es geht daraus hervor, daß diejenigen, welche das metallische Silber zur Grundlage von Atomgewichtsbestimmungen machten, nach Umständen verschiedene Werthe



erhalten konnten, und daß die von Marignac und Stas (1) erhaltenen Zahlen eher das Verhältniß 108 : 35,5 statt 108 : 35,45 ergeben, wenn man die für den Sauerstoff nöthige Correction anbrächte. Die gegenseitige Einwirkung von Silber und Sauerstoff verdient überhaupt noch eine eingehendere Untersuchung. Wenn man das Silber bis auf 600° erhitzt, so läßt sich demselben, wie erwähnt, im Vacuum aller Sauerstoff entziehen. Erhitzt man dagegen stärker bis zum Schmelzen und läßt Sauerstoff hinzutreten, so wird derselbe rasch absorbiert, der dann bei der Erstarrung des Metalls unter Spratzen zum Theil abgegeben, zum Theil aber auch von demselben zurückgehalten wird.

D. Tommasi (2) hat die Frage zu beantworten gesucht, ob die *Reduction von Chlorsilber* durch andere Metalle dem Metall selbst oder dem nascirenden Wasserstoff zuzuschreiben ist. Er findet, daß keine Reduction eintritt, wenn das Metall nicht direct in Berührung mit dem Chlorsilber ist, selbst dann nicht, wenn z. B. Zinkstücke in sehr geringer Entfernung von dem Chlorsilber sich befinden, in der Art, daß der Wasserstoff durch das Chlorsilber zu streichen gezwungen ist. Im Allgemeinen tritt Reduction ein, wenn die Bildungswärme des entstehenden Chlors größer ist, als die des Chlorsilbers. Aber auch, wenn dieß nicht der Fall, wie z. B. beim Kupfer, kann Reduction eintreten, wenn zu der geringeren Bildungswärme die Lösungswärme des Kupferchlorids sich addirt und auf diese Weise ein Plus erzeugt. Natriumamalgam wirkt weder auf Chlorsilber noch Eisenchlorid reducirend ein. Die Thatsache, daß Wasserstoff unter hohem Druck Chlorsilber reducirt, erklärt sich dadurch, daß die Wärmewirkung durch mechanische Leistung compensirt wird. Durch Sonnenlicht ganz dunkelvioletes Chlorsilber besaß noch fast genau die für AgCl berechnete Chlormenge, die Annahme, es erfolge hierbei eine Reduction zu Ag<sub>2</sub>Cl, wird somit nicht bestätigt.

(1) Vgl. JB. f. 1867, 809. — (2) Ber. 1878, 1249 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 8, 194.

M. C. Lea (1) macht einige Angaben über *Ammonium-Silberjodid*. Wird Jodsilber mit Ammoniak übergossen, so geht die citrongelbe Farbe in weiß über; die Verbindung mit dem Ammoniak ist jedoch eine sehr lose. Schon beim Auswaschen mit Wasser oder beim Stehen an der Luft erscheint die gelbe Farbe wieder. Auffallend ist das Verhalten desselben besonders gegenüber dem Licht. Jodsilber mit überschüssigem Jodkalium gefällt verändert sich nicht am Licht. Wird es jedoch mit starkem Ammoniak übergossen, so dunkelt es sehr rasch und nimmt eine tiefviolette Farbe an, welche jedoch bei längerer Insolation allmählich heller wird und schließlich ganz verschwindet. Es scheint dieses Bleichen veranlaßt zu sein durch Entweichen von Ammoniak, denn in einem wohlverschlossenen Gefäße findet dasselbe nicht statt. Er hat ferner nachgewiesen, daß das Dunkelwerden unter Ammoniak von einer geringen Zersetzung des Silberjodids durch dasselbe herrühre, wenigstens ließen sich kleine Mengen von Ammoniumjodid nachweisen. Wird das unter Ammoniak geschwärzte Jodsilber einige Zeit ins Dunkle gestellt, so nimmt es eine eigenthümliche röthliche Färbung an. Es scheint beinahe, als ob das Jodsilber unter dem doppelten Einflusse des Ammoniaks und des Licht die meisten Farben des Spectrums annehmen kann, was vielleicht einstens zu einer vollständigen Methode der Heliochromie führen kann.

M. Simpson (2) beschreibt ein neues Doppelsalz zwischen *Calcium- und Silberjodid*. Es bildet sich leicht beim Lösen von feuchtem Jodsilber in Jodealcium, bis nichts mehr aufgenommen wird; beim Erkalten scheidet es sich in langen weißen glänzenden Nadeln ab, welche schon durch die geringste Menge Wasser vollständig zersetzt werden.

J. R. Santos (3) hat über das Verhalten des *arsenigs. Silbers* gegen Ammoniak und Essigsäure Mittheilung gemacht. Er findet, daß beim Füllen von 1 Mol. arsenigs. Natron mit

(1) *Sill. Am. J.* [3] 15, 879; *Phil. Mag.* [5] 3, 78. — (2) *Lond. R. Soc. Proc.* 33, 120. — (3) *Chem. News* 33, 94.

3 Mol. salpeters. Silber ein schön gelber, Neigung zum Krystallinsichwerden zeigender Niederschlag erhalten wird, der sich selbst im zerstreuten Tageslicht dunkler färbt und in wässerigem Ammoniak nur zum Theil, wenn es dagegen alkalische Nitrats enthält, leicht löslich ist; auch von Essigsäure in der Kälte nur wenig gelöst wird. Wenn dagegen zur Fällung von 1 Mol. Natriumarsenit nur 2 oder 1 Mol. Silbernitrat gebraucht werden, so ist der entstehende Niederschlag sowohl in reinem Ammoniak als in kalter Essigsäure löslich. Es scheint demnach, daß auch saure Silberarsenite existiren, welche sich von dem dreibasischen Salz  $\text{AsO}_3\text{Ag}_3$  durch ihre Löslichkeit in Ammoniak und Essigsäure unterscheiden.

A. H. Chester (1) berichtet über die Darstellung von *krystallisirtem Gold und Goldamalgamen*. Das erstere läßt sich erhalten, wenn eine Lösung von Goldchlorid und Chlorammonium in einer flachen Schale der Elektrolyse unterworfen wird. Es scheidet sich hierbei das Gold in federförmigen oder farrenkrautartigen feinen Krystallgebilden ab, welche sich dadurch auszeichnen, daß zwar der Winkel, welchen die beiden Seitenrippen mit einander bilden,  $120^\circ$  beträgt, dagegen der Winkel derselben mit der Mittelrippe von  $30^\circ$  und  $90^\circ$  bis ca.  $50^\circ$  und  $70^\circ$  schwanken kann. Krystalle von Goldamalgam lassen sich leicht erhalten, wenn man auf der Oberfläche eines Stückchen reinen Goldes ein Amalgam sich bilden läßt und nun den Ueberschuß des Quecksilbers mit einer verdünnten Salpetersäure hinwegnimmt. Es bilden sich so meßbare, aus hexagonalen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden bestehende Krystalle. Auch beim Auflösen von gefälltem Gold in Quecksilber und Behandeln der erkalteten Masse mit Salpetersäure entstehen Krystalle eines etwa 6 Proc. Quecksilber enthaltenden Amalgams.

Nach Kasanzeff (2) ist die Zusammensetzung der flüssigen, beim Pressen durch sämisches Leder unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen hindurchgehenden *Goldamalgame* eine

(1) Sil. Am. J. [8] 16, 29. — (2) Ber. 1878, 1255 (Corresp.).

constante; sie enthalten unter diesen Umständen 0,126 Proc. Gold. Er vergleicht daher diese filtrirbaren Amalgame mit den Lösungen fester Körper. Zur Trennung dieser Lösungen von Gold in Quecksilber von dem suspendirten Golde eignen sich am besten Capillarröhren von 0,15 bis 0,40 mm Weite. Die auf diesem Wege ausgeführten Versuche ergaben, daß der Goldgehalt der bei 0° filtrirten Amalgame 0,110 Proc., bei 20° 0,126 Proc., bei 100° 0,650 Proc. beträgt, und zwar sind diese Werthe unabhängig von dem Druck oder der äußeren Beschaffenheit des Goldes. Er hat ferner die Einwirkung der Salpetersäure auf die flüssigen Amalgame untersucht und gefunden, daß die beim Auflösen in Salpetersäure sich bildenden Amalgame von der Temperatur der Filtration, der Temperatur bei der Auflösung in Salpetersäure und der Concentration der letzteren abhängig ist. Ueberhaupt haben die hierdurch entstehenden Amalgame eine gelbe bis braune Farbe und enthalten wenig Quecksilber (8,4 bis 18,4 Proc. Hg.), was darauf hinweist, daß, wie Hydrate in Lösungen, Amalgame in Quecksilber aufgelöst sein können.

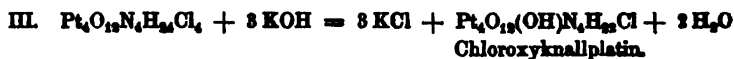
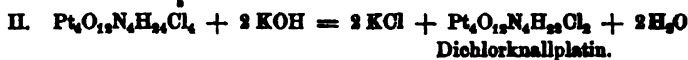
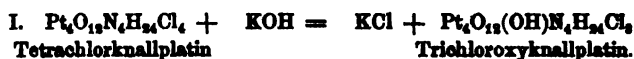
A. Scheurer-Kestner (1) hat Seine (2) früheren Beobachtungen, daß die Löslichkeit des Platins in Schwefelsäure mit der Concentration wächst, an der noch bedeutend größeren Löslichkeit des Platins in rauchender Schwefelsäure bestätigt gefunden. Bei der Darstellung derselben aus dem Natriumbisulfat in einer mit Platin ausgekleideten Retorte ging für ein kg Nordhäuser Schwefelsäure ein g Platin in Lösung.

S. E. Phillips (3) hat eine Studie über die *Platinammonium*-verbindungen veröffentlicht. Die Abhandlung enthält eine Kritik der jetzt gebräuchlichen Auffassungsweise derselben und stellt dieselbe in Parallele mit den Alkaloiden. Ein kurzes Referat läßt sich jedoch über diese neuen Ansichten nicht geben.

E. v. Meyer (4) hat durch Zersetzung des Platinsalmiaks mit Kalilauge eine Reihe stickstoffhaltiger Platinverbindungen

(1) Compt. rend. 88, 1082. — (2) JB. f. 1876, 1090. — (3) Chem. News 87, 209 u. 231. — (4) J. pr. Chem. [2] 18, 305.

erhalten, welche Er wegen ihrer Explosivität beim Erhitzen unter dem Namen *Knallplatine* zusammenfaßt und welche alle darin übereinstimmen, daß sie Platin und Stickstoff in dem Atomverhältniß 1 : 1 enthalten. Zu ihrer Darstellung werden abgewogene Mengen von Platinsalmiak mit wenig Wasser angerührt und in der Siedhitze durch eine Kalilauge von bestimmtem Gehalt zersetzt, wobei die mehr oder weniger rasche Art des Zusetzens derselben von Einfluß auf die Zusammensetzung der entstehenden Körper ist. Das Hauptproduct der Zersetzung scheidet sich nach dem Erkalten als gelbes, in Wasser und verdünnter Essigsäure kaum lösliches Pulver ab, welches durch mehrfache Behandlung mit kochendem und anfänglich mit Essigsäure angesäuertem Wasser gereinigt wird. Wird der Platinsalmiak mit einer ungentügenden Menge Kalilauge tropfenweise zersetzt, so wird ein Knallplatin von der empirischen Zusammensetzung  $\text{PtO}_2\text{NH}_4\text{Cl}$  erhalten, dessen Formel aber wahrscheinlich vier mal so groß anzunehmen ist, und das Er deshalb als Tetrachlorknallplatin bezeichnet. Viel leichter als wie diese Verbindung lassen sich jedoch chlorärmere Verbindungen erhalten, über deren Entstehungsweise folgende Gleichungen Rechenschaft geben:



*Tetrachlorknallplatin*  $\text{Pt}_4\text{O}_{12}\text{N}_4\text{H}_{24}\text{Cl}_4$ , die Verbindung ist sehr schwer rein zu erhalten; ist ein schwacher Ueberschuß von Alkali zugegen, so bilden sich leicht Knallplatine von geringerem Chlorgehalt. Auch durch Ammoniak werden Chloratome herausgenommen, zwei werden hierbei leicht, das dritte schwieriger eliminirt, während das vierte fest gebunden bleibt. Die durch Ammoniak entstehenden Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie beim Erhitzen noch heftiger explodiren als das ursprüngliche Knallplatin. Bemerkenswerth ist auch das Ver-

halten des Tetrachlorknallplatins gegen Oxalsäure, die bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und gelindem Erwärmen unter lebhafter Kohlensäureentwicklung zersetzt wird. *Trichloroxyknallplatin*  $\text{Pt}_4\text{O}_{13}\text{N}_4\text{H}_{24}\text{Cl}_3(\text{OH})$ , scheint sich besonders leicht zu bilden, wenn Platinsalmiak mit ungenügenden Mengen Kalilauge 4,5 bis 5 Mol. KOH zersetzt wird und zwar so, daß das Alkali ziemlich schnell hinzugefügt wird. Beim Erhitzen auf  $150^\circ$  verliert es  $3\text{H}_2\text{O}$ , beim stärkeren Erhitzen findet totale Zersetzung unter Explosion statt. Ammoniak entzieht demselben Chlor, doch erstreckt sich die Einwirkung nur auf zwei Atome. Oxalsäure reducirt es in ähnlicher Weise wie die erstere Verbindung. Im Wasserstoffgas gelinde erwärmt, wird es unter heftiger Reaction und Wasserbildung zersetzt, ein Theil des Stickstoffs entweicht als Gas, ein anderer wird als Ammoniak resp. Salmiak gewonnen, so daß es scheint, als ob nicht alle Stickstoffatome in derselben Weise gebunden seien, was auch noch durch das Verhalten gegen Salzsäure bestätigt wird. *Dichlorknallplatin*  $\text{Pt}_4\text{O}_{13}\text{N}_4\text{H}_{22}\text{Cl}_2$ , bildet sich wenn Platinsalmiak mit Kalilauge in mäßigen Portionen erhitzt wird. Es verhält sich dem vorigen Salz sehr ähnlich, durch Erhitzen auf  $145^\circ$  werden  $3\text{H}_2\text{O}$  ausgetrieben, bei stärkerem Erhitzen tritt Explosion ein. Beim Erwärmen mit Oxalsäure tritt reichliche Kohlensäureentwicklung, beim Erhitzen im Wasserstoff, Bildung von Wasser und Ammoniak ein; der in dieser Form aufgetretene Stickstoff scheint genau  $\frac{3}{4}$  des gesammten Stickstoffs auszumachen. Auch nascenter Wasserstoff mit Zink und Schwefelsäure entwickelt reducirt es vollständig. Wird schweflige Säure in Wasser gelöst, worin dasselbe suspendirt ist, so löst es sich vollständig, und auf Zusatz von reinem Natriumcarbonat gewinnt man das schwer lösliche, von Birnbaum (1) beschriebene, in Nadeln krystallisirende Doppelsalz  $(\text{PtSO}_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . *Chloroxyknallplatin*  $\text{Pt}_4\text{O}_{13}\text{N}_4\text{H}_{22}\text{Cl}(\text{OH})$ , wurde erhalten durch so langes Erhitzen von Platinsalmiak mit 4,7 Mol. Kalihydrat,

(1) JB. 1. 1866, 269.

welche auf einmal zugesetzt waren, bis keine Spur von Ammoniak mehr entwich. Die Verbindung verliert beim Erhitzen auf  $152^{\circ}$  4 Mol. Wasser; von Oxalsäure wird sie merkwürdigerweise fast gar nicht angegriffen; die Einwirkung des Wasserstoffs verläuft jedoch wie bei den anderen Knallplatinen, nur werden bloß zwei N-Atome als Ammoniak frei gemacht. Ausser diesen Verbindungen, aus deren Bildung Er den Schluss zieht, daß in dem Platinsalmiak die beiden Mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  nicht in der gleichen Weise gebunden seien, scheinen auch noch andere Verbindungen möglich zu sein. So erhielt Er einmal bei der Darstellung des Trichloroxyknallplatins eine stark gelbe Lösung, welche nach Zusatz von wenig Kalihydrat längere Zeit zum Sieden erhitzt, einen tief chocoladebraunen Niederschlag gab, welcher nach dem Auskochen mit verdünnter Essigsäure und Wasser einer Verbindung von der Formel  $\text{Pt}_2\text{O}_8\text{N}_8\text{H}_{14}\text{Cl}$  entsprach. Versuche, die Constitution dieser eigenthümlichen Verbindungen aufzuhellen, ergaben kein befriedigendes Resultat. Bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Platinmethyllummoniumchlorid wurden dunkel gefärbte Niederschläge erhalten, von denen einer, ein hartes dunkles Pulver, Stickstoff und Platin im Verhältniß 1 : 1 und bei Annahme von  $4\text{Pt } 2\text{Cl}$  enthielt. Gleichfalls ohne Resultat waren auch die Versuche, welche über die Zersetzung des Platinchlorür-Chlorammoniums  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_4\text{Cl})_2]$  durch Kalihydrat angestellt wurden. Erwähnenswerth ist noch das Verhalten des *Platinoxidhydrats* gegen Ammoniak; wird dasselbe mit wässrigem Ammoniak erwärmt oder in Ammoniak erhitzt, so nimmt es eine kleine Menge (0,57 Proc.) Ammoniak auf, wodurch es sich in seinem Verhalten so verändert, daß es im Wasserstoff nicht mehr erglüht, während dies bei dem ursprünglichen Platinoxidhydrat der Fall ist.

L. F. Nilson (1) hat die bei Seinen (2) weiteren Untersuchungen über die *Platojodonitrite* erhaltenen Resultate mitgetheilt. Die Salze lassen sich meistens durch doppelte Zer-

(1) Ber. 1878, 879. — (2) JB. f. 1877, 818.

setzung des Baryumplatojodonitrits mit den Sulfaten anderer Metalle erhalten. Nur die Silber-, Blei- und Quecksilberverbindungen werden durch Fällen der Baryumsalzlösung mit den betreffenden Nitraten, die Calcium- und Strontiumverbindung direct durch Einwirkung von Jod und Alkohol auf die Platonitrite dargestellt. Die Silber-, Thallium-, Blei- und Hydrargyroverbindungen sind in Wasser unlöslich, die übrigen sind löslich und lassen sich häufig in schönen Krystallen erhalten, nur das Silbersalz ist völlig amorph. Die Salzlösungen der positiveren Metalle können selbst bei  $100^{\circ}$  ohne Zersetzung eingedampft werden. Die Lösungen der schwächeren Basen zersetzen sich dagegen unter Entwicklung von salpetriger Säure und Abscheidung von Platinjodür, es ist daher in allen Fällen besser, die Salze durch Abdampfen im Vacuum über Schwefelsäure krystallisiren zu lassen; einige wie die Chrom- und Thoriumverbindung lassen sich überhaupt nicht in fester Form erhalten. Das Kupfersalz scheidet fortwährend einen schwarzen amorphen Körper aus und ist deshalb auch nicht in reinem Zustand zu gewinnen; auch die Salze der selteneren Erdmetalle sind geneigt zu zerfallen. Versetzt man die Lösung des Baryumplatojodonitrits mit Quecksilberchlorid, so fällt alles Jod als Quecksilberjodid nieder und das Filtrat liefert beim Abdampfen kleine gelbe noch nicht näher untersuchte Krystalle, wahrscheinlich von einem *Baryumplatochloronitrit*. In fester Form sind manche Salze sehr beständig und verlieren bei höherer Temperatur nur ihr Krystallwasser, andere werden hierbei in Nitrit und Platinjodür, noch andere, deren Nitrite nicht existiren können, in salpetrige Säure und freies Jod vollkommen zerlegt. Beim Aufbewahren im Licht erleiden manche Salze eine oberflächliche Schwärzung. Dargestellt und näher untersucht sind folgende:

I. Salze mit einwerthigen Metallen:

Kaliumplatojodonitrit  $K_2N_2O_4J_2Pt + 2H_2O$ ;

Rubidiumplatojodonitrit  $Rb_2N_2O_4J_2Pt + 2H_2O$ ,  
glänzende luftbeständige Tafeln.

Caesiumplatojodonitrit  $Cs_2N_2O_4J_2Pt + 2H_2O$ ,

lebhaft glänzende vierseitige luftbeständige Säulen in Wasser verhältnißmäßig schwer löslich.



- Ammoniumplatojodonitrit  $(\text{NH}_4)_2\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  
große glänzende Tafeln.
- Thalliumplatojodonitrit  $\text{Th}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt}$ ,  
schwerer gelber krystallinischer Niederschlag.
- Natriumplatojodonitrit  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  
große vierseitige schiefe glänzende luftbeständige Säulen.
- Lithiumplatojodonitrit  $\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt} + 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  
lange glänzende etwas zerfließliche Prismen.
- Silberplatojodonitrit  $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt}$ ,  
sehr unbeständiger unter Bildung von Jodsilber zersetzbarer Niederschlag.

## II. Salze mit zweiwerthigen Metallen :

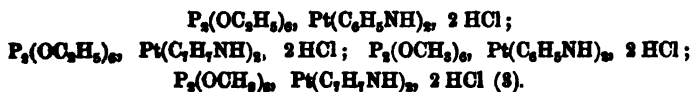
- Calciumplatojodonitrit  $\text{CaN}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt} + 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  
lange vierseitige glänzende luftbeständige Prismen.
- Strontiumplatojodonitrit  $\text{SrN}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt} + 8 \text{H}_2\text{O}$ ,  
große glänzende vierseitige Säulen und Tafeln.
- Baryumplatojodonitrit  $\text{BaN}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt} + 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  
wurde schon früher beschrieben.
- Bleiplatojodonitrit  $\text{PbN}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt} + \text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  
undentlich krystallinischer unlöslicher Niederschlag.
- Magnesiumplatojodonitrit  $\text{MgN}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt} + 8 \text{H}_2\text{O}$ ,  
große dünne glänzende vierseitige Tafeln.
- Manganplatojodonitrit  $\text{MnN}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt} + 8 \text{H}_2\text{O}$ ,  
dünne sechseitige glänzende Tafeln.
- Kobaltplatojodonitrit  $\text{CoN}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt} + 8 \text{H}_2\text{O}$ ,  
dünne schmutzig-gelbe vierseitige luftbeständige Prismen.
- Nickelplatojodonitrit  $\text{NiN}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt} + 8 \text{H}_2\text{O}$ ,  
schön grüne vierseitige Prismen.
- Ferroplatojodonitrit  $\text{FeN}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt} + 8 \text{H}_2\text{O}$ ,  
schöne kleine grünlich-gelbe schiefe vierseitige Säulen.
- Kupferplatojodonitrit lässt sich nicht rein erhalten, wahrscheinlich grüne vierseitige Prismen.
- Zinkplatojodonitrit  $\text{ZnN}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt} + 8 \text{H}_2\text{O}$ ,  
kleine dünne vierseitige luftbeständige Prismen.
- Cadmiumplatojodonitrit  $\text{CdN}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  
lebhaft gelbe glänzende dreiseitig zugespitzte Krystalle.
- Hydrargyroplatojodonitrit  $\text{Hg}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt} + \text{Hg}_2\text{O} + 9 \text{H}_2\text{O}$ ,  
unlöslich dunkelbrauner undentlich krystallinischer Niederschlag.

## III. Salze von sechswerthigen Metallen :

- Berylliumplatojodonitrit  $\text{Be}_2(\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt})_2 + 18 \text{H}_2\text{O}$  (Be = 13,8),  
kleine vierseitige gelbe Tafeln.

|                                                                       |                                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Aluminiumplatojodonitrit<br>kleine gelbe Nadeln.                      | $\text{Al}_2(\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt})_3 + 27 \text{H}_2\text{O},$ |
| Ferriplatojodonitrit<br>äußerst feine gelblich-grüne Nadeln.          | $\text{Fe}_2(\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt})_3 + 6 \text{H}_2\text{O},$  |
| Yttriumplatojodonitrit<br>gelblich-grüne zerfließliche Krystallmasse. | $\text{Y}_2(\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt})_3 + 27 \text{H}_2\text{O},$  |
| Erbiumplatojodonitrit                                                 | $\text{Er}_2(\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt})_3 + 18 \text{H}_2\text{O}.$ |
| Cerplatojodonitrit                                                    | $\text{Ce}_2(\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt})_3 + 18 \text{H}_2\text{O}.$ |
| Lanthanplatojodonitrit                                                | $\text{La}_2(\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt})_3 + 24 \text{H}_2\text{O}.$ |
| Didymplatojodonitrit                                                  | $\text{Di}_2(\text{N}_2\text{O}_4\text{J}_2\text{Pt})_3 + 24 \text{H}_2\text{O},$ |
| sind gleichfalls gelblich-grüne zerfließliche Krystallmassen.         |                                                                                   |

D. Cochin (1) hat durch Zusammenschmelzen von Platinchlorür  $\text{PtCl}_2$  mit Phosphorplatinchlorür  $\text{PtCl}_2, \text{P}_2\text{Cl}_4$  (2) ein *Diplatinophosphorchlorür*  $\text{PtCl}_2, 2 \text{PtCl}_2$  dargestellt. Man beobachtet hierbei eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur, auch verdickt sich die Masse und wird beinahe fest gegen Ende der Operation. Der Körper löst sich in Alkohol unter Bildung des Aethers  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3, 2 \text{PtCl}_2$ . Die tiefrothe Lösung desselben giebt mit Wasser und Aether keinen Niederschlag, aber mit Anilin, Toluidin u. a. findet eine Einwirkung statt. Die Mischung im Wasserbad erhitzt, scheidet beim Erkalten gelbliche oder grünliche Krystalle aus, welche phosphorfrei sind und aus einer Doppelverbindung des Platinchlorürs mit Anilin resp. Toluidin  $\text{PtCl}_2, 2 \text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  resp.  $\text{PtCl}_2, 2 \text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  bestehen. Die von den Krystallen befreite Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Wasser einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, welcher aus der Verbindung  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3, \text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2, 2 \text{HCl}$  resp.  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3, \text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH})_2, 2 \text{HCl}$  besteht. Er hat ferner versucht das Anilin und Toluidin mit dem aus dem Diphosphorplatinchlorid entstehenden Methyl- oder Aethyläther  $\text{P}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_6, \text{PtCl}_2$  zu verbinden und dabei folgende krystallisirte Körper erhalten :



(1) Compt. rend. 88, 1402. — (2) JB. f. 1870, 384. — (8) Vgl. auch JB. f. 1876, 298.

H. St.-Claire Deville und H. Debray (1) haben eine neue *Palladiumverbindung* dargestellt. Wenn man eine Lösung von Palladiumchlorür  $\text{PdCl}_2$  bei Gegenwart von Chlorammonium mit starker Salpetersäure behandelt, so scheidet sich ein schön rother krystallinischer Niederschlag von Palladiumchlorid-Chlorammonium  $\text{PdCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  aus, welcher wie die entsprechenden Verbindungen des Platins und Iridiums schwer löslich ist. Sie glaubten daher durch Behandlung gewisser Mutterlängen, welche vorzugsweise das Chlorid des Dipalladamins  $(\text{NH}_3)_4\text{PdCl}_2$  enthielten, mit Königswasser und einem Ueberschuss von Salmiak das Metall in Form des oben erwähnten Doppelsalzes ausfällen zu können, erhielten jedoch statt dessen einen röthlich schwarzen Niederschlag, der durch seine Farbe und geringe Löslichkeit an das Iridiumchlorür-Chlorammonium  $\text{IrCl}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$  erinnert, aber aus einem neuen *Palladaminchlorid*  $\text{PdCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$  besteht. Derselbe lässt sich ferner leicht aus dem gelben schwer löslichen Palladaminchlorid  $(\text{NH}_3)_3\text{PdCl}_2$  durch Behandlung mit Chlor erhalten :



wie denn auch die erste Einwirkung des Königswassers auf die Lösung des Dipalladaminchlorids in Bildung des gelben Palladaminchlorids besteht. Durch Wärme wird dieses neue Sesquichlorid leicht zerstört; es schmilzt zuerst und zersetzt sich lebhaft in Chlorwasserstoff, Chlorammonium und Stickstoff, welcher gleichzeitig mit etwas Chlor entweicht; auch beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter lebhafter Entwicklung von Stickstoff. Das Palladium wird in Chlortür übergeführt, welches in Verbindung mit einem Theil des Ammoniaks in Lösung bleibt.

C. Seubert (2) hat aus der genauen Analyse des Iridiumammoniumchlorids und des Iridiumkaliumchlorids für das Atomgewicht des *Iridiums* den Werth 193,74 (wenn  $\text{H} = 1$ ) abgeleitet.

Derselbe (3) hat über einige *Doppelsalze des Iridiums mit Alkalisulfiten* Mittheilung gemacht. Bei der Trennung des

(1) Compt. rend. 66, 926. — (2) Ber. 1878, 1767. — (3) Ber. 1878, 1761.

Iridiums vom Rhodium mittelst Natriumsulfit erhält man Doppelsalze des Iridiums mit demselben in Form mehr oder weniger voluminöser weißgelber Niederschläge. In einem der zur Ausfällung benützten Kolben schieden sich weißgelbe atlasglänzende Schüppchen von der Zusammensetzung  $\text{IrSO}_3, 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  ab, welche sich von dem größtentheils entstehenden amorphen Niederschlag durch Abschleimmen trennen lassen; in einem anderen Kolben bestand der Niederschlag vorwiegend aus breiten weißen Nadeln von der Zusammensetzung  $\text{IrH}_2(\text{SO}_3)_2, 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Ein drittes Salz endlich schied sich in Form sternförmig gruppirter sehr dünner Nadeln an den Wänden des Glasballons aus. Es besaß die Zusammensetzung  $\text{IrH}_2(\text{SO}_3)_2, 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Sämmtliche Salze sind in kaltem Wasser nur unerheblich löslich, in heißem reichlicher aber nicht ohne Zersetzung, sie reagiren sauer; in Säuren lösen sie sich unter Entwicklung von schwefliger Säure, durch oxydirende Körper geht die helle Farbe der Lösung in Grün, dann in Blau über. Alkalien und Chloralkalien fällen weißse Niederschläge, die alles Iridium enthalten, ebenso verhält sich Silbernitrat. Beim Erhitzen färben sie sich dunkler unter Entweichen von schwefliger Säure; beim Glühen hinterbleibt ein Skelett von schwarzem Iridium und schwefels. Natron. Er hat ferner Versuche angestellt um zu erfahren, ob die bei der Einwirkung von schwefligs. Salzen auf Iridiumlösung entstehende vorübergehende Rothfärbung von einem Zwischenproduct herführe und zu diesem Ende schweflige Säure auf Iridiumsalmiak einwirken lassen. Es wurde hierbei ein moosgrünes Pulver erhalten, das in Wasser gelöst, bei starker Concentration zuerst braunrothe Nadeln des schon von Claus (1) beschriebenen Iridiumammoniums sesquichlorids  $\text{Ir}_2\text{Cl}_6, 6\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ , später bei starker Abkühlung schön orangerothe glänzende ungemein leicht lösliche, aber nicht zerfließliche, sauer reagirende Krystalle absetzt, welche die Zusammensetzung  $\text{IrCl}_3, \text{SO}_3\text{H}_2$

(1) JB. f. 1858, 210.

+ 4 NH<sub>4</sub>Cl besitzen. Es ist eine Säure, macht aus Alkalicarbonaten die Kohlensäure frei und giebt damit rothe sehr unbeständige Salze, welche schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade ihre Krystallisationsfähigkeit vollkommen verlieren und aus ihrer Lösung auf Zusatz von Weingeist als schweres dunkelrothes Oel abgeschieden werden, das beim Behandeln mit absolutem Alkohol zu einer ziegelrothen Masse erstarrt. Das Kaliumsalz ist zusammengesetzt: IrCl<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>K<sub>2</sub> + 2 NH<sub>4</sub>Cl + 4 H<sub>2</sub>O; das Ammoniumsalz: IrCl<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 2 NH<sub>4</sub>Cl + 4 H<sub>2</sub>O.

S. Kern (1) hat die Reactionen des *Davyums* noch einmal sorgfältig wiederholt und Seine (2) früheren Angaben bestätigt gefunden. Da jedoch die Menge desselben in den Platinerzen gewöhnlich nur 0,0008 bis 0,001 Proc. beträgt, so ist die bis jetzt erhaltene Menge noch zu gering um ausführlichere Untersuchungen damit anzustellen.

(1) Chem. News 37, 65. — (2) JB. f. 1877, 316.



# Organische Chemie.

---

## Allgemeines.

A. Etard (1) untersuchte die Einwirkung von *Chromoxychlorid* auf verschiedene *organische Verbindungen*. *Bromtoluol* (unreines) wurde durch dasselbe in *Parabrombenzoesäure* verwandelt; es scheint also nur das Parabromtoluol angegriffen zu werden. Aus *Nitrotoluol* wurde *Methylnitrochinon* gebildet, aus *Anethol* (in 10 Thln. Schwefelkohlenstoff gelöst) *Anisaldehyd*, aus *Cymol* in gleicher Weise eine Verbindung  $C_{10}H_{14}$ ,  $2 CrO_3 Cl_2$ , die bei der Destillation unter Bildung von Chloriden sich zersetzte, durch Wasser dagegen in *Isocuminsäurealdehydhydrat*  $C_{12}H_{12}O$ ,  $H_2O$  verwandelt wurde. Letzteres schmilzt bei  $80^\circ$ , bei höherer Temperatur geht es unter Wasserverlust in den *flüchtigen Aldehyd* über.

E. Pollacci (2) weist die *reducirende Eigenschaft organischer Verbindungen* mittelst einer Suspension frisch gefällten *Eisenoxydhydrats* in Natronlauge nach. Nach G. Mazzara (2) hat speciell für *Glykose* diese Reaction nichts charakteristisches, *Glykose* reducirt in alkalischer Lösung auch *Kaliumjodat*.

(1) Compt. rend. 67, 989; vgl. JB. f. 1877, 826, 627. — (2) Ber. 1878, 1248 (Corresp.).

Nach R. Mayer (1) scheinen besonders diejenigen *Wasserstoffatome* einer *Hydroxylierung* durch *Oxydation* fähig, welche eine isolirte Stellung am Kohlenstoff einnehmen, mit anderen Worten: durch deren Hydroxylierung eine tertiäre Verbindung entsteht. Durch Kaliumpermanganat (22 g in 500 ccm) gelang es, *Isobuttersäure* (10 g in 200 ccm Natronlauge vom spec. Gewicht 1,25) in *Oxyisobuttersäure* überzuführen; ähnliche Beobachtungen haben auch W. v. Miller (2) und R. Mayer (3) mitgetheilt. — Das *isobutters. Zink* löst sich in kaltem Wasser bedeutend reichlicher als in warmem, das *normalbutters. Zinksalz* dagegen scheint zwischen 0° und 100° ein Löslichkeitsminimum zu besitzen.

Nach Fr. Landolph (4) verbindet sich *Fluorbor* mit *Acetonen*, *Aldehyden* und *Kohlenwasserstoffen* nach festen Verhältnissen; hierbei wird stets Wärme frei und die Absorption von Fluorbor ist gewöhnlich eine sehr lebhaft. — *Fluorboraceton* siedet bei 130 bis 140°, es ist eine orangegelbe Flüssigkeit, die mit grüner Flamme brennt; durch Wasser und beim Destilliren zersetzt es sich. Neben ihm bildet sich noch eine bei 160 bis 170° siedende Substanz. — *Fluorboräthyl*en  $C_2H_5BF_2$  zersetzt sich mit Wasser, indem eine bei 10 bis 15° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit sich bildet, die vielleicht aus *Äthylfluorid* besteht.

A. Claus (5) hat Seine Untersuchungen über *Bildung und Zersetzung organischer Cyanide* ausführlicher veröffentlicht (6). Aus *Jodallyl* und *Cyankalium* war *Methylbernsteinsäure* erhalten worden; Claus beschreibt noch folgende Salze dieser Säure, welche Er gemeinschaftlich mit Hörmann untersuchte und die mit den Salzen der aus Weinsäure erhaltenen Säure verglichen und als identisch befunden wurden. Das *Bleisalz* bildet zugespitzte Nadeln oder Säulen; wasserfrei wird es als amorphes

(1) Ber. 1878, 1787. — (2) Dieser Bericht: Angelicasäure — (3) Dieser Bericht: Cuminsäure. — (4) Compt. rend. 88, 1468; vgl. JB. f. 1877, 324. — (5) Ann. Chem. 1881, 33. — (6) JB. f. 1872, 323; f. 1873, 325, 570; f. 1875, 269, 541; f. 1876, 326, 535; f. 1877, 711, 716.

Pulver erhalten. Das *Kupfersalz*  $\text{CuC}_5\text{H}_5\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  besteht aus einem blaugrünen Niederschlag, der durch Umsetzung von Kupfersulfat und methylbernsteins. Natrium dargestellt wurde. Bei der Einwirkung von *Cyankalium* auf *Trichloressigäther* in *alkoholischer Lösung* wird Kaliumchlorid, Kohlensäure, Ammoniak und Essigsäure gebildet, wenn Wasser zugegen ist; bei Abwesenheit von Wasser entstehen Chloroform und Kohlensäure. Die beste Methode zur Darstellung der *Crotaconsäure* (1) ist nach Claus und D. von Wasowicz die folgende: 2 Mol. *Cyankalium* werden in möglichst wenig Wasser gelöst, 1 Mol. *Chlorcrotonsäureäther* zugefügt und soviel Alkohol, daß vollständige Lösung eintritt. Nach 24 Stunden wird die filtrirte dunkel gefärbt Lösung eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether versetzt. Durch Wiederholung dieser Operation erhält man reines *cyancrotons. Kalium*  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CN})\text{O}_2\text{K}$ , welches kleine, weißse harte Krystalle bildet. Das entsprechende *Silbersalz*  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_2\text{Ag}$  ist ein weißer, klumpiger, leicht zersetzlicher Niederschlag. Mit Kalilauge erwärmt gehen beide Salze in *crotacons. Kalium* unter Ammoniakentwicklung über. Zweckmäßiger löst man das gereinigte Kalisalz in Salzsäure und schüttelt diese Lösung mit Aether aus, der beim Verdunsten saures *crotaconsaures Ammoniak* als nach und nach erstarrenden Syrup hinterläßt. Das feste Salz ist in Aether nicht mehr löslich; aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether in Form seideglänzender Blättchen der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{NH}_4 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}\right.$  gefällt. Die *freie Säure* reinigt man am besten durch Dialyse ihrer wässerigen Lösung; sie krystallisirt beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung erst nach längerer Zeit; einmal krystallisirt, scheidet sie sich aus ihren Lösungen auch wieder so aus. Das saure *Kaliumsalz*  $\text{C}_5\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{K} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}\right. + 2\text{H}_2\text{O}$  ist eine hygroskopische, gelbliche, krystallinische Masse; das neutrale *Kaliumsalz*  $\text{C}_5\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{K} \\ \text{CO}_2\text{K} \end{smallmatrix}\right. + \text{H}_2\text{O}$  bildet zerfließliche, weiß-

(1) JB. f. 1877, 716.



liche, harte Krystalle, die sich in verdünntem Alkohol schwer lösen. Das *Baryumsalz* ist sehr schwer löslich, das *Calciumsalz* löst sich leicht nur in heißem, das *Magnesiumsalz* auch in kaltem Wasser. Das *Eisensalz* besteht aus einem gelbflockigen, das *Zinksalz* aus einem weißflockigen Niederschlag; beide sind in heißem Wasser löslich. Das *Bleisalz*  $C_3H_4C_3O_4Pb$  und das *Silbersalz*  $C_3H_4C_3O_4Ag$  sind weiß, in Wasser nicht oder nur schwer lösliche Fällungen; das letztere färbt sich am Licht erst grün, dann schwarz. *Crotaconsäuremethylether* ist eine hellgelbe, bittere Flüssigkeit, die bei  $15^\circ$  das spec. Gewicht 1,14 besitzt und nicht destillirbar ist. Bei  $130$  bis  $140^\circ$  zersetzt sich die *Crotaconsäure* unter Kohlensäureabspaltung. *Chormaleinsäureäther* siedet nach Claus bei  $243$  bis  $245^\circ$  und besitzt das spec. Gewicht 1,178 bei  $20^\circ$ . Auf die ausführliche Beschreibung der Reaction zwischen diesem Aether und Cyankalium, welche keine anderen als die schon früher (1) mitgetheilten Resultate lieferte, muß verwiesen werden.

S. Gabriel und A. Michael (2) setzten Ihre Untersuchungen über *Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Säureanhydride* (3) fort. Sie fanden, daß der früher (4) beschriebene gelbe Körper  $C_9H_4O$  sehr wahrscheinlich *Tribenzoylbenzol*  $C_6(C_6H_4CO)_3$  sei; er nimmt weder Wasserstoff noch Brom auf, schmilzt noch nicht bei  $450^\circ$  und wird auch durch heiße Kalilauge nicht angegriffen. Schmelzendes Kali dagegen verwandelt ihn in *Phenyltribenzoësäure*  $C_6H_5(C_6H_4CO_2H)_3$ . Die aus der Schmelze abgeschiedene Säure wird in das Ammoniaksalz verwandelt und dieses mit Alkohol ausgezogen; nach häufiger Wiederholung dieser Operation mit dem Rückstand scheidet man die Phenyltribenzoësäure durch Salzsäure ab und krystallisirt sie aus Alkohol oder Eisessig um, indem man die Lösungen mit heißem Wasser versetzt; so erhalten, bildet die Phenyltribenzoësäure in Alkohol, Eisessig und Aether leicht lösliche Prismen, welche bei  $259$  bis  $261^\circ$  schmelzen, bei

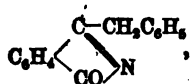
(1) JB. f. 1877, 711. — (2) Ber. 1878, 1007, 1879. — (3) JB. f. 1877, 660. — (4) JB. f. 1877, 661.

447° teilweise verkohlen und welche sich in Benzol und Schwefelkohlenstoff nur schwer lösen. Das *Silbersalz* besitzt die Zusammensetzung  $C_{27}H_{15}O_6Ag_3$ . Durch nascirenden Wasserstoff wird die Säure nicht verändert; bei der Destillation über glühendes Kali liefert sie *Triphenylbenzol* (1). — Durch Erhitzen auf 300° von *Acetophenoncarbonsäure* (2 Thl.), *Brom* (2 Thl.) und *Eisessig* (40 Thl.) entsteht *Brommethylenphtalyl* (*Brommethylenphanylenketon*)  $C_6H_4(CO)_2CHBr$  neben geringen Mengen eines in Alkohol leicht löslichen Körpers, welcher durch Kochen mit Wasser von flüchtigen, hautreizenden Ölen gereinigt werden kann und welcher aus heissem Wasser als weißes Krystallpulver, in Alkohol in gelblichen zugespitzten Nadeln vom Schmelzpunkt 145 bis 146° und von wahrscheinlich der Constitution  $\begin{matrix} H & CO & CH_2 \\ | & | & | \\ C & - & C & - & C \\ | & | & | \\ H & CO & O \end{matrix}$  erhalten wird. Diese Nadeln sublimiren schon bei 300°; bei höherer Temperatur zersetzen sie sich. *Brommethylenphtalyl* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, bei 132 bis 133° schmelzenden Nadeln, die sich in Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht lösen. Durch nascirenden Wasserstoff wird kein Brom eliminirt; beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wurde *Orihoäthylbenzoesäure* gebildet, durch heisse Alkalien weitergehende Zersetzung veranlaßt. — *Brommethylenphtalylädbromür*, durch Erhitzen der in Chloroform gelösten Componenten auf 100° erhalten, bildet glasglänzende sublimirartige Krystalle, die bei 117,5 bis 118,5° schmelzen und in heissem Alkohol, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform leicht löslich sind. — *Phtalylpropionsäure* (2)  $C_6H_4(CO)_2C_2H_5CO_2H$  entsteht durch Erhitzen von *Phtalaldehyd* (1 Thl.), *Propionsäureanhydrid* (2 Thl.) und propions. Natrium (0,2 Thl.); schon nach kurzer Zeit beginnt die Krystallbildung; nur wenn freie Propionsäure vorhanden war, bleibt die Masse flüssig. Das Reactionsproduct wird in heissem Eisessig gelöst; die Säure krystallisirt aus diesem in zu kugeligen Aggre-

(1) JB. L 1873, 490; f. 1874, 449. — (2) Vgl. S. 325.

gaten vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 245 bis 248°. Das *Silbersalz*  $C_{11}H_7AgO_4$  ist weiß und feinpulverig. — Wird die Lösung der Säure in heißem Ammoniak mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich in irrisirenden Blättchen *Phthalylpropionamid*  $C_{11}H_7O_2NH_2$  aus; dasselbe schmilzt bei 193 bis 195°. Bei längerem Erhitzen mit Alkalien spaltet sich die Säure in Kohlensäure und *Propiophenoncarbonsäure*  $C_2H_5COC_6H_4CO_2H$ , welche aus Alkohol in feinen bei 91 bis 92° schmelzenden Nadeln erhalten wird, in Wasser und Aether leicht löslich ist und deren in Wasser lösliches *Silbersalz*  $C_{10}H_7O_3Ag$  lange Nadeln bildet. — Wird Phthalylpropionsäure (1 Thl.) mit Jodwasserstoffsäure (10 Thl. bei 127° siedender) und rothem Phosphor (1 Thl.) 6 Stunden hindurch auf 200° erhitzt, so entsteht *Orthopropylbenzoesäure*  $C_2H_5CH_2C_6H_4CO_2H$ . Dieselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus Alkohol in Schuppen und Blättchen, die bei 150° schmelzen. — Durch Erhitzen gleicher Gewichtstheile von *Phenyllessigsäure* mit *Phthaluranhydrid*, zweckmäßig unter Zusatz etwa  $\frac{1}{6}$  Thl. trockenen Natriumacetats, wird unter Entwicklung von Kohlensäure *Benzylidenphthalyl* (*Benzylidenphenylendiketon*) erhalten. Dieses letztere  $C_6H_4(CO)_2CHC_6H_5$  bleibt zurück, wenn die Reaktionsmasse mehrmals mit heißem Wasser und heißer Ammoniaklösung extrahirt wird; durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, bildet die Verbindung lange dicke Prismen, die bei 98 bis 99° schmelzen; der Erstarrungspunkt liegt bei 75°. Sie löst sich leicht in heißem Alkohol; beim Erhitzen mit nicht zu concentrirter Kalilauge wird diese mit *Methylanthrachinon* isomere Substanz in *Orthodesoxybenzoincarbonsäure*  $C_8H_5\begin{cases} COCH_2C_6H_5 \\ COOH \end{cases} + H_2O$  verwandelt. Diese, durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, krystallisirt in langen glänzenden zugespitzten Prismen, die bei 74 bis 75° schmelzen und welche schon bei 50° in die sehr langsam erstarrende wasserfreie Säure übergehen. Das *Silbersalz* besitzt die Formel  $C_{16}H_{13}AgO_4$ ; es ist ein weißer, undeutlich krystallinischer, leicht zersetzlicher Niederschlag. Durch zwölfstündiges Erhitzen mit

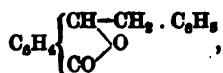
überschüssigem Ammoniak verwandelt sich die Säure in ein Harz und eine stickstoffhaltige krystallinische Verbindung, wahrscheinlich der Constitution :



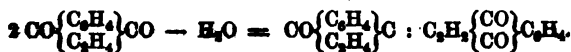
welche von heisser concentrirter Kalilauge nicht verändert wird und aus Alkohol in hellgelben bei 182 bis 183° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Durch dreistündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (6 Thl. bei 127° siedender) und rothem Phosphor ( $\frac{1}{2}$  Thl.) geht die Säure (1 Thl.) in *Orthodibenzylcarbonsäure*

über  $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{array}$ , die aus Alkohol in schiff förmigen

Fafeln krystallisirt; sie ist in Wasser unlöslich und besitzt nur schwach saure Eigenschaften; das *Silbersalz*, ein weisser in Wasser unlöslicher Niederschlag, liefert beim Erhitzen *Dibenzyl*. — In alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, geht Orthodesoxybenzoincarbonsäure in das *Anhydrid* der *Orthotoluylendicarbonsäure* über :

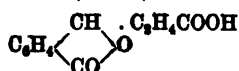


einen in Alkohol und Aether leicht, in kalten Alkalien und heissem Wasser nur schwer löslichen Körper, der in Nadeln vom Schmelzpunkt 56 bis 57° krystallisirt. Aus der Reactionsflüssigkeit wird durch Zusatz von Säuren diese Verbindung als langsam erstarrendes Oel erhalten. Ferner (1) beschrieben Gabriel und Michael noch folgende *Derivate* der *Phthalylpropionsäure* (2). Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt liefert diese Säure unter Entwicklung von Kohlensäure eine Verbindung der Formel  $\text{C}_{20}\text{O}_5\text{H}_{14}$ , welche wahrscheinlich aus intermediär entstandenem *Phalyläthyliden* nach folgender Gleichung sich bildet :



(1) Ber. 1878, 1879. — (2) Vgl. S. 323.

Das in Wasser gegossene Reactionsproduct wird nach dem Auskochen mit verdünntem Weingeist aus Alkohol umkrystallisirt; so erhält man atlasglänzende Nadeln, die bei 235 bis 237° schmelzen. Bei 450° verkohlt diese Verbindung zum Theil. — Durch Natriumamalgam wird die *Phthalylpropionsäure* in alkalischer Lösung in ein *Anhydrid* der *Benzhydrylpropioncarbonsäure*:



verwandelt, wahrscheinlich unter verhergehender Bildung von *Benzoylpropioncarbonsäure*. Die durch Versetzen der Reactionsflüssigkeit mit Salzsäure erhaltenen Krystalle erweichen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 135° und schmelzen bei 140°; das *Silbersalz* ist eine weiße, krystallinische Fällung; die freie Säure treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. Kocht man diese Säure mit Barytwasser und fällt man die von überschüssigem Baryt befreite Lösung mit Alkohol, so erhält man *benzhydrylpropionsaures Baryum*  $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \quad \text{COO} \end{array} \text{C}_2\text{H}_4\text{COO} \Big\} \text{Ba}$ . — Durch

15 stündiges Erhitzen auf 250° von *Phtalsäureanhydrid* (10 Thl.), *Isobuttersäure* (10 Thl.) und trockenem *Natriumacetat* (3 Thl.) entsteht neben Kohlensäure eine Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , welche aus dem mit heißem Wasser behandelten Reactionsproduct durch 25 procentige heiße Essigsäure sich ausziehen läßt. Diese Verbindung stellt hellgelbe Nadeln dar, die bei 96° schmelzen und in heißem Wasser sich fast nicht, in heißem Alkohol oder Eisessig sich sehr leicht lösen. Durch Kalilauge wird dieselbe nur bei Temperaturen über 100° angegriffen. — Aus *Phtalsäureanhydrid*, Toluol und wasserentziehenden Mitteln konnte bei Digestion in offenen Gefäßen *Benzylidenphthalyl* nicht erhalten werden. — Auf kritische Bemerkungen bezüglich der Interpretation der Einwirkung von *Isobuttersäureanhydrid* auf *Furfurol* (1) muß verwiesen werden; hier sei nur bemerkt, daß Gabriel

und Michael vermuthen, der Aldehydrest nehme gegen die Carboxylgruppe eine möglichst nahe Stellung ein.

O. Loew (1) hat einige organische Körper gegen *Kupfer-cyand-Ammoniak* reagiren lassen, wobei, wie bei anorganischen Körpern (2), eine Oxydation eintritt. — *Harnsäure* zerfällt bei Gegenwart von Kali dadurch in Harnstoff und Oxalsäure, *Kreatin* liefert neben Oxalsäure wahrscheinlich Methylguanidin; *Glycocoll* und *Asparagin* bilden Oxalsäure und Kohlensäure. — *Eiweiss* wird ebenfalls angegriffen, doch konnte in den Oxydationsproducten neben Schwefelsäure nur Oxalsäure und kein Harnstoff nachgewiesen werden.

Nach W. Zorn (3) scheidet sich beim Versetzen einer *Chlorammoniumlösung* mit *Nitrosylsilber* sofort Chlorsilber ab; aus der Lösung entwickeln sich schon bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Mengen von Gasen; beim Erwärmen findet stürmische Gasentbindung statt. Ganz ähnlich verhält sich eine Lösung von *Methylaminchlorhydrat* gegen Nitrosylsilber; *salzs. Anilin* und Nitrosylsilber wirken unter Bildung von *Azobenzol* auf einander ein. *Phenol* scheint in schwefelsaurer Lösung durch das Silbersalz in *Azophenol* verwandelt zu werden. — Versetzt man eine Lösung von *Acetessigester* in Natronlauge mit einer Lösung von Nitrosylnatrium und säuert mit Schwefelsäure an, so erhält man als Reactionsproduct ein leichtes, gelbes Oel von eigenthümlichem Geruch.

A. Ladenburg (4) fand, daß das Chlorhydrat eines *Orthodiamins*, wenn es mit einigen Tropfen Bittermandelöl wenige Minuten auf 100 bis 120° erwärmt wird, deutlich Salzsäure entwickelt; bei den Meta- und Paradiaminen ist dies nicht der Fall (5). Nach dieser Methode wurde  $\beta$ -*Naphtalindiamin* als Orthoverbindung erkannt;  $\alpha$ -*Naphtalindiamin* ist dagegen keine Orthoverbindung; dasselbe gilt von dem *Toluyldiamin* (6), welches Beilstein und Kuhlberg (7) aus Orthotoluidin dar-

(1) J. pr. Chem. [2] 18, 298. — (2) Dieser JB. S. 286. — (3) Ber. 1878, 2317. — (4) Ber. 1878, 600. — (5) Dieser Bericht: *Aldehydine*. — (6) Ber. 1878, 1650. — (7) JB. f. 1871, 715.

stellten; als Nebenproduct entsteht bei dieser Darstellung in geringer Menge ein noch nicht näher untersuchtes Orthodiamin.

A. Pinner und Fr. Klein (1) stellten *Imidothioäther* dar, indem Sie Salzsäure in ein Gemisch gleicher Aequivalente irgend eines Nitrils und irgend eines Mercaptans leiteten (2). Die Masse erstarrt schnell zum Chlorhydrat der Imidothioverbindung.

Der *salz.* Benzimidothiamyläther  $C_6H_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{SC}_6H_{11} \end{smallmatrix}$ , HCl krystallisirt in platten, weißen Nadeln; die entsprechende freie Base ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit. Aehnliche Verbindungen hat O. Wallach (3) erhalten, indem Er *Alkylhaloide* auf *Thiamidalkaliverbindungen*, welche zum Theil krystallisirt dargestellt wurden, einwirken ließ. *Bromäthyl* und *Thiacetanilidnatrium*, welches compacte Krystalle bildet, reagiren schon bei Temperaturen unter  $100^\circ$  aufeinander; zweckmäßig läßt man Thiacetanilid (2 Mol.), Natrium (1 Mol.) und Bromäthyl (2 Mol.) in alkoholischer Lösung aufeinander wirken. Nach dem Verjagen des Alkohols wird dem Rückstand durch Wasserdämpfe die neue Verbindung  $C_{10}H_{13}SN$  als schweres Oel entzogen, welches bei  $250^\circ$  siedet, in Wasser und Alkalien unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist und welches beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Anilin und ein Sulfid sich spaltet. Das *Chlorhydrat*  $C_{10}H_{13}NS \cdot HCl$  läßt sich durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Base in weißen sehr leicht löslichen Krystallen erhalten; das *Chloroplatinat*  $[C_{10}H_{13}NS \cdot HCl]_2PtCl_6$  ist ziemlich schwer löslich. — Aus *Jodmethyl* und *Thiacetanilid* wurde eine bei  $240^\circ$  siedende Base erhalten; auch *Monochloressigäther* und *Natriumthiacetanilid* reagiren sehr leicht, doch in complicirter Weise auf einander; unter den Reactionsproducten findet sich *Aethenyldiphenylamidin*. — Nach Wallach besitzt die beschriebene basische Verbindung die gleiche Constitution wie die Imidothioäther.

(1) Ber. 1878, 1825. — (2) JB. f. 1877, 837. — (3) Ber. 1878, 1590.

P. Tönnies (1) erhielt *Verbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit salpetriger Säure*, wenn Er Lösungen der ersteren in Eisessig mit concentrirter Kaliumnitritlösung vermischte. Bei der Reduction liefern diese Additionsproducte unter Verlust von Ammoniak *Basen*, welche eine Amido- und eine Hydroxylgruppe enthalten. *Furfurbutylen*, *Phenylbutylen*, *Styrol*, *Tolylbutylen*, *Anethol* und *Amylen* zeigten dieses Verhalten; den aus Furfurbutylen erhaltenen Substanzen kommen folgende Formeln zu :

$C_6H_{10}O$ ,  $N_2O_3$ ;  $C_6H_{10}O$ ,  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $HCl$ ;  $(C_6H_{10}O$ ,  $OH$ ,  $NH_2$ ,  $HCl$ ) $_2P_2Cl_4$ ;  
die Verbindungen des Phenylbutylen besitzen analoge Zusammensetzung.

R. Anschütz und L. Kinnikutt (2) fanden, daß 2 Mol. *Essigsäure* 1 Mol. *Bromwasserstoff* bei gewöhnlicher Temperatur absorbiren. *Stilben* und *Zimmtsäure* wurden von dieser Lösung leicht in die betreffenden Additionsproducte verwandelt, Aethylen dagegen wurde beim Durchleiten durch dieselbe nicht angegriffen.

A. Laubenheimer (3) wies nach, daß bei Einwirkung von *Ammoniak* auf *Dinitrochlorbenzol* (4) neben Nitrochloranilin nur Salze der bekannten salpetrigen Säure, nicht wie erwartet werden durfte, die einer Isomeren entstehen. Die Identität wurde durch krystallographische Vergleichung des *Kaliumcadmiumnitrits* constatirt (Bodewig).

H. Limpricht (5), auf einer noch nicht veröffentlichten Beobachtung von Spiegelberg fußend, empfiehlt *Nitroverbindungen* in *Amidoverbindungen* durch Behandeln mit einer sauren Lösung von *Zinnchlorür* überzuführen. In den meisten Fällen ist die Reaction eine sehr heftige. Die Zinnchlorürlösung enthielt 150 g Zinn im Liter. Diese Reaction eignet sich sehr gut zur *quantitativen Bestimmung* der *Nitrogruppen* in *organischen Substanzen*; wird eine gewogene Menge einer Nitroverbindung

(1) Ber. 1878, 1511. — (2) Ber. 1878, 1221. — (3) Ber. 1878, 808. —  
(4) JB. f. 1876, 876. — (5) Ber. 1878, 35.



mit einem bestimmten Volum Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalte versetzt, so erfolgt die Umwandlung von  $\text{NO}_2$  in  $\text{NH}_3$  nach der Gleichung :



Limprichts nach dieser Methode ausgeführte Analysen gaben in den meisten Fällen sehr genaue Zahlen.

#### Cyanverbindungen.

J. Schuler (1) untersuchte eingehend einige *Ferridcyanate*. Das Ausgangsmaterial, *Ferrocyانبaryum*, wurde durch Einleiten von Cyanwasserstoff in ein Gemenge von Eisenvitriol und Baryumcarbonat erhalten; durch Oxydation desselben in siedender wässriger Lösung mit Bleihyperoxyd stellte Schuler *Ferridcyanbaryum* dar; bei dieser Operation wurde Kohlensäure durch die Lösung geleitet. *Ferridcyanbaryum*,  $\text{Fe}_2\text{C}_{12}\text{N}_{12}\text{Ba}_3 + 20\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in bräunlich rothen Krystallen, die an der Luft verwittern, in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich sind. Bei  $100^\circ$  verflüchtigen sich daraus 14 Mol. Krystallwasser; am Licht wird das Salz zum Theil zersetzt und löst sich dann nicht mehr vollständig in Wasser. — *Ferridcyanblei*,  $\text{Fe}_2\text{C}_{12}\text{N}_{12}\text{Pb}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ , bildet gelblich braune Blättchen, welche in Wasser sich leicht, in Alkohol sich nur schwer lösen. Dieses Salz verwittert nicht; am Licht zersetzt es sich und färbt sich dabei schmutzig grün. — *Ferridcyanblei-Bleinitrat*,  $\text{Fe}_2\text{C}_{12}\text{N}_{12}\text{Pb}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{Pb} + 12\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus gemischten, heiß gesättigten Lösungen von Ferridcyankalium (1 Mol.) und Bleinitrat (3 Mol.). Es sieht granatbraun oder glänzendschwarz aus; beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung zersetzt es sich zum Theil; es löst sich bei  $16^\circ$  in 13,31 Thl. Wassers. Aus den Mutterlaugen dieses Salzes

(1) Wien. Acad. Ber. (3. Abth.) 55, 692.

scheidet sich *Ferridcyanbleikalium* aus. Die Umsetzung verlief demnach gemäß der Gleichung:



Wirken 4 Moleküle Bleinitrat auf 1 Mol. Ferridcyanalkalium, so verläuft die Reaction wie folgt (1):



*Bleiacetat und Ferridcyanalkalium* reagiren nicht aufeinander. *Ferridcyanblei-Bleioxyd*  $\text{Fe}_2\text{C}_{12}\text{N}_{12}\text{Pb}_2\text{Pb}_2\text{O}_5\text{H}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus den gemischten Lösungen von Ferridcyanalkalium und basischem Bleiacetat (die Lösung des ersten muß eine kalt gesättigte, die des letzten eine concentrirte sein) in rothbraunen oder fast schwarzen würfelförmigen Krystallen neben einer gelblichen Verbindung aus. Die Ausscheidung läßt man zweckmäßig unter Luftabschluß vor sich gehen. — *Ferridcyanbleikalium*  $\text{Fe}_2\text{C}_{12}\text{N}_{12}\text{Pb}_2\text{K}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird aus Ferridcyanblei-Bleinitrat (1 Mol.) und Ferridcyanalkalium (1 Mol.) oder Kaliumsulfat (2 Mol.) erhalten. Es krystallisirt in schwarzen, glasglänzenden Tafeln, die im durchfallenden Lichte dunkelroth erscheinen. Sie lösen sich bei 16° in 4,75 Thl. Wassers; die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen und an der Luft. Mit Bleinitrat entsteht aus dieser Verbindung das beschriebene Doppelsalz. — *Ferridcyanbleiammonium*  $\text{Fe}_2\text{C}_{12}\text{N}_{12}\text{Pb}_2(\text{NH}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  ist dem Kaliumsalz sehr ähnlich. Beide verlieren ihr Wasser bei 100°, indem sie sich in grünliche Pulver verwandeln. — Die entsprechenden *Natrium*-, *Lithium*- und *Calcium*verbindungen ließen sich auf analoge Weise nicht erhalten.

M. Descamps (2) stellte *Kobaltcyanür* dar durch Vermischen auf 0° abgekühlter Lösungen von Chlorkobalt und Cyanalkalium. Durch überschüssiges Cyankalium wird das Cyanür wahrscheinlich in *Kobaltcyanalkalium* verwandelt, welches amethystfarbene Schuppen bildet; durch wenig Cyankalium wird das

(1) Andere Angaben machen Gmelin, Handbuch der organ. Chemie II, 386 und v. Zepharovich, JB. f. 1869, 331. — (2) Ann. chim. phys. [5] 15, 420.

Cyanür in ein dunkelgrünes Pulver übergeführt. Auf die Reactionen dieser nicht analysirten Substanzen muß verwiesen werden.

Nach E. Davy (1) wird *Nitroprussidnatrium* durch Chlor im Sonnenlicht sehr schnell unter Bildung von öligem *Chlorcyan*  $C_2N_4Cl_{14}$  (?), Ferrichlorid, Natriumchlorid und Salzsäure zersetzt; bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor scheint *Perchloräthyl*en zu entstehen. Aehnlich werden *Natrium*-, *Baryum*-, *Calcium*-, *Zink*-, *Eisen*-, *Mangan*- und *Silber*nitroprussiat zersetzt, dagegen scheint Nitroprussidkupfer von Chlor nicht angegriffen zu werden. Auch Erhitzen befördert, wie das Licht, die Zersetzung dieser Salze durch Chlor; das Eisensalz wird schon im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; Nitroprussidnatrium und Mangannitroprussiat zeigen dasselbe Verhalten; doch geht beim Natriumsalz die Zersetzung nur sehr langsam vor sich.

J. Clarke und L. Dudley (2) stellten *Kaliumplatin-selenocyanat*  $K_2Pt(CSeN)_6$  dar durch Umsetzung von alkoholischem Platinchlorid mit alkoholischem Kaliumselenocyanat. Aus Weingeist krystallisirt das Salz in kleinen Schuppen oder sechsseitigen Tafeln, die im reflectirten Licht schwarz, im durchgehenden roth erscheinen. Ihr spec. Gewicht bei  $10,2^\circ$  beträgt 3,77. — *Kaliumgold-selenocyanat* ist sehr zersetzlich; es konnte rein nicht dargestellt werden. Auch ein *Kaliumchrom-selenocyanat* konnte nicht erhalten werden; beim Vermischen der Lösungen von Chromalaun und Kaliumselenocyanat scheidet sich Selen aus.

Nach C. Lindbom (3) krystallisirt *Kaliumgoldcyanid* mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, von denen  $\frac{1}{2}$  Mol. erst bei  $200^\circ$  entweicht. — *Goldkaliumjodcyanür*  $KAu(CN)_2J_2 + H_2O$  wird aus Kaliumgoldcyanür und Jod durch directe Vereinigung erhalten; es bildet dunkelbraune Nadeln, ist leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol und verliert sein Jod zum Theil schon bei  $90^\circ$ . —

(1) Chem. News 38, 105. — (2) Ber. 1878, 1825; Sill. Am. J. [3] 16, 199; Chem. News 38, 170. — (3) Bull. soc. chim. [3] 33, 416.

*Goldkaliumbromcyanür*  $\text{KAu}(\text{CN})_2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , wie das vorige oder auch aus dem vorigen Salz dargestellt, krystallisirt in braunen Nadeln, die sich bei  $150^\circ$  zersetzen und welche im Vacuum verwittern. — *Goldkaliumchlorcyanür*  $\text{KAu}(\text{CN})_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  besteht aus leicht löslichen, farblosen Nadeln, welche bei  $160^\circ$  sich zersetzen. — *Natriumgoldcyanür*, aus der entsprechenden Baryumverbindung durch Natriumsulfat erhalten, besteht aus wasserfreien Schuppen, die sich in kaltem Wasser und Alkohol wenig lösen und bei  $200^\circ$  sich zersetzen. *Cyanjodgoldnatrium* ist sehr unbeständig; *Goldnatriumbromcyanür*  $\text{NaAu}(\text{CN})_2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  ist sehr löslich und verwittert bei  $100^\circ$ . — *Ammoniumgoldcyanür*  $\text{Au}(\text{NH}_4)(\text{CN})_2$  bildet weiße Krusten, welche schon bei  $100^\circ$  sich zersetzen. — *Baryumgoldcyanür*  $\text{Ba}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf ein Gemenge von *Goldcyanür* und *Baryumcarbonat* bei 50 bis  $70^\circ$  erhalten. Die weißen glänzenden Schuppen lösen sich wenig in kaltem Wasser und in Alkohol. — *Baryumgoldjodcyanür*  $\text{Ba}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{J}_2] + 10\text{H}_2\text{O}$  besteht aus glänzendbraunen Schuppen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur Jod verlieren. — *Baryumgoldbromcyanür*  $\text{Ba}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Br}_2]_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  bildet leicht lösliche Nadeln. — *Baryumgoldchlorcyanür*  $\text{Ba}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in leicht löslichen Prismen. — *Strontiumgoldcyanür*  $\text{Sr}[(\text{CN})_2\text{Au}]_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  besteht aus Warzen schlecht ausgebildeter Krystalle. — *Strontiumgoldjodcyanür*  $\text{Sr}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{J}_2]_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in schwärzlichen, metallischglänzenden Schuppen, die wenig löslich sind. — *Strontiumgoldbromcyanür* bildet braune Nadeln mit 7 oder 10 Molekülen Krystallwasser. Es schmilzt schon bei  $100^\circ$ . — Das correspondirende *Chlorid* enthält 8 Mol. Krystallwasser und besteht aus abgeplatteten weißen Prismen. — *Calciumgoldcyanür*  $\text{Ca}[(\text{CN})_2\text{Au}]_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  ist leicht löslich; bei  $160^\circ$  verliert es sein Krystallwasser. — *Calciumgoldjodcyanür* und das correspondirende *Bromid* krystallisiren mit zehn Molekülen Wasser und bilden braune Schuppen und Nadeln. — *Cadmiumgoldcyanür*  $\text{Cd}(\text{CN})_4\text{Au}_2$  krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen weißen Schuppen; es wird aus dem Goldkaliumcyanür und Cadmiumsulfat dargestellt. — *Cadmium-*

*goldbromcyanür* krystallisirt in braungelben Nadeln mit 6 Mol. Wasser. — *Zinkgoldcyanür*  $\text{Zn}(\text{CN})_4\text{Au}$  zersetzt sich gegen  $260^\circ$ ; es besteht aus mikroskopischen hexagonalen Schuppen. — *Zinkgoldbromcyanür*  $\text{Zn}[\text{AuBr}_2(\text{ON})_2]_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$  bildet lösliche braune Lamellen, die erst bei  $120^\circ$  wasserfrei werden. — *Zinkgoldchlorcyanür* enthält 7 Mol Krystallwasser; es entsteht durch Einwirkung von Chlor auf das vorige Salz. — *Kobaltgoldcyanür* ist ein weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag unbestimmter Zusammensetzung. — *Kobaltgoldcyanid*  $\text{Co}[\text{Au}_2(\text{ON})_4] + 9 \text{H}_2\text{O}$ , durch doppelte Zersetzung erhalten, krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten seiner Lösung in kleinen rothbraunen Krystallen; es verliert bei  $160^\circ$  sein Wasser vollständig und zersetzt sich bei  $310^\circ$ . — *Kobaltgoldjodcyanür*  $\text{Co}[\text{Au}(\text{CN})_2\text{J}_2]_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$  und *Kobaltgoldbromcyanür* bestehen aus braunen Prismen, die nur wenig löslich sind. — *Goldcyanwasserstoff*, aus der Baryumverbindung durch Schwefelsäure erhalten, ist sehr zersetzlich. — Die beschriebenen Halogenverbindungen werden durch Einwirkung der Halogene auf die betreffenden Salze dargestellt; die Bromide wohl auch aus den Jodiden, die Chloride aus den Bromiden.

A. Herzig (1) erhielt zwei mit der *Cyanursäure isomere Säuren* durch Erhitzen auf  $150$  bis  $160^\circ$  resp.  $180^\circ$  von *Harnstoff* (1 Thl.) mit *Hexabromaceton* (2 Thl.) (2). Die Operation muß im Wasserstoffstrome vorgenommen werden; Bromoform, Kohlensäure, Ammoniak und Bromwasserstoff entweichen; bei  $180^\circ$  entwickelt sich auch Brom. Bei dieser Temperatur bildet sich wesentlich  $\alpha$ -*Cyanursäure*, das Erhitzen muß bis zur Beendigung der Bromentwicklung fortgesetzt werden. Die erkaltete Masse wird mit heißem Wasser behandelt; den wässrigen Auszug schüttelt man mit Aether aus und dampft ihn nach der Filtration bis zum Krystallisationspunkte ein. Die Krystalle werden mit siedendem Alkohol ausgekocht und zwei bis drei Mal aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkry-

(1) Wien. Acad. Ber. 1877 (3. Abth.) 33, 1. — (2) JB. f. 1877, 557.

stallisiert; die  $\alpha$ -Cyanursäure wird so in zugespitzten Nadeln erhalten. Die Lösung reagirt schwach sauer; aus Salpetersäure krystallisiert die Verbindung in seideglänzenden Nadeln.  $\alpha$ -Cyanursäure sublimirt ohne zu schmelzen, bei starkem Erhitzen treten Dämpfe der gewöhnlichen Cyanursäure auf. Ein *Silbersalz* der Formel  $C_3Ag_2(NH_4)N_3O_8 + H_2O$  entsteht, wenn kalt gesättigte Lösungen der Säure mit schwach ammoniakalischem Silbernitrat versetzt werden, durch Schwefelwasserstoff wird aus ihm die ursprüngliche Substanz regenerirt. Das *Kupfersalz*  $[C_3(NH_4)N_3HO_8]_2Cu$  bildet sich als braunvioletter Niederschlag, wenn man zu der heißen Lösung der Säure ammoniakalische Kupfersulfatlösung fügt. Es ist in Wasser und Ammoniak fast unlöslich; durch concentrirtes Ammoniak wird es blau gefärbt; in Säuren ist es löslich. Beim Zusatz von Barytwasser zu der Lösung der  $\alpha$ -Cyanursäure wird das *Barytsalz*  $C_3HBaN_3O_8 + 4H_2O$  als anfangs verschwindender Niederschlag erhalten; zur Reinigung muß es mit verdünnter Essigsäure gewaschen werden. Mit ammoniakalischem Chlorbaryum entsteht ein in glänzenden Nadeln krystallisirendes Salz  $C_3HBaN_3O_8$ .  $\alpha$ -Cyanursäure zeigt die Hoffmann'sche Reaction mit Natronlange (1). Acetylchlorid, Barytwasser und Brom sind ohne Einwirkung auf diese Säure; Jodäthyl setzt sich nur mit dem Krystallwasser des  $\alpha$ -cyanursauren Silbers um. Durch Fünffach-Chlorphosphor wird  $\alpha$ -Cyanursäure in *Trichlorcyan*, durch rothe rauchende Salpetersäure in die gewöhnliche Cyanursäure verwandelt, letzteres findet auch bei dem Zersetzen des Barytsalzes mit Schwefelsäure statt.  $\beta$ -Cyanursäure bildet sich, wenn Harnstoff und Hexabromaceton nur bis  $160^\circ$  und bis zum Aufhören der Bromoformentwicklung erhitzt werden. Sie wird auf dieselbe Weise wie die  $\alpha$ -Säure gewonnen, von der sie sich wesentlich durch ihre größere Löslichkeit in Wasser und Alkohol und ferner dadurch unterscheidet, daß sie beim Kochen mit Barytwasser oder Natronlange in Kohlensäure und Ammoniak gespalten

(1) JB. f. 1878. 406.

wird, daß sie die Hoffmann'sche Reaction nicht giebt und dadurch, daß Fünffach-Chlorphosphor nicht unter Bildung von Trichlorcyan auf sie reagirt. Bei letzterer Reaction entsteht ein braungelber, in Aether und Alkohol unlöslicher Körper, welcher bei 240° noch nicht schmilzt. Aus Wasser krystallisirt  $\beta$ -Cyanursäure in feinen Nadeln, die ohne zu schmelzen sublimiren; die Lösung reagirt schwach sauer. Bei stärkerem Erhitzen der Säure treten Cyanursäuredämpfe nicht auf. Das *Kupfersalz*  $[\text{C}_2(\text{NH}_4)\text{HN}_3\text{O}_3]_2\text{Cu}$  ist hellviolett, das *Silbersalz*  $\text{C}_2\text{Ag}_3(\text{NH}_4)\text{N}_3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  gelblich weiß und krystallinisch; ein *Barytsalz* von constanter Zusammensetzung konnte nicht erhalten werden. — *Bismut* liefert beim Erhitzen mit *Hexabromaceton* wesentlich  $\alpha$ -Cyanursäure. Zur Darstellung von *Hexabromaceton* kann *direct sales*. *Triamidophenol-Zinnchlorür* verwandt werden.

#### Nitrile, Cyanamid und Verwandtes.

A. Pinner und Fr. Klein (1) erkannten den in Alkohol unlöslichen Körper, der sich bei Einwirkung von Ammoniak auf *Benzimidobutylätherchlorhydrat* (2) bildet, als *Kyaphenin* (3). Dasselbe ist in heißem Jodäthyl leicht löslich, läßt sich sublimiren und schmilzt bei 231° ohne Zersetzung. *Benzimidoamid* (2) wurde aus seinem Chlorhydrat durch concentrirte Natronlauge als allmählich erstarrendes Oel abgeschieden. Es schmilzt bei 75 bis 80°, bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Bildung von Kyapheninammoniak und noch einem anderen Körper; aus der Luft zieht es begierig Feuchtigkeit an, zerfließt, um sich darauf in eine harzartige Masse zu verwandeln. In Wasser und Aether löst sich Benzamid nur schwierig, leicht dagegen in Alkohol; die Lösungen schmecken laugenhaft und reagiren stark alkalisch. Bei längerem Aufbewahren verliert diese Base schon bei gewöhn-

(1) Ber. 1878, 4. — (2) JB. f. 1877, 337. — (3) JB. f. 1885, 338.

licher Temperatur Ammoniak. Fügt man zu einer Lösung von 1 Mol. Silbernitrat und 1 Mol. Benzamimidnitrat Natronlauge, so entsteht ein weißer, im feuchten Zustand sich sehr schnell bräunender Niederschlag von *Benzamimidsilber*  $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix} Ag$

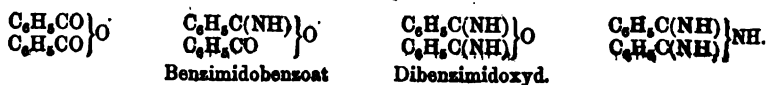
der sich in Ammoniak und Salpetersäure leicht löst. — *Jodäthyl* und *Benzamimid* vereinigen sich bei  $100^\circ$  zu einer terpentinartigen Masse, dem Jodhydrat von *Monäthylbenzamid*  $C_6H_5C \cdot N_2H_4 \cdot C_2H_5$ . Die freie Base ist ein dickes Oel, in Wasser und in Aether löslich; ihr *Chloroplatinat* krystallisirt in leicht schmelzenden dicken Prismen von der Zusammensetzung  $(C_6H_5C \cdot N_2H_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Dasselbe ist in heißem Wasser leicht löslich; beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in nach und nach erstarrenden Tropfen aus; es erweicht bei  $95^\circ$ , schmilzt bei  $150^\circ$ . *Essigsäureanhydrid* (4 bis 5 Thl.) und *Benzamid* wirken beim Kochen unter Bildung von *Acetamid* und von *Dibenzenylimidoimid*  $(C_6H_5C)_2(NH)_2$  auf einander ein; das letztere bildet lange platte Nadeln vom Schmelzpunkt  $108$  bis  $109^\circ$ , die sich selbst beim Erhitzen auf  $240^\circ$  nicht zersetzen. *Benzimidobutyläther* und *Jodäthyl* reagiren auf einander unter Ausscheidung von *Kyaphenin* und Bildung einer in Wasser unlöslichen harzigen Masse. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid giebt der Imidoäther *Benzimidoacetat*  $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5O \end{smallmatrix}$ ; dasselbe wird in langen

feinen Nadeln vom Schmelzpunkt  $116^\circ$  erhalten, wenn man das Oel, welches aus dem Reactionsproduct durch Zusatz von Alkohol und Verdunsten des Essigäthers gewonnen wurde, durch Schütteln mit Salzsäure von unzersetztem Imidoäther befreit. Dieses Acetat ist unlöslich in Wasser und wässerigen Säuren und zersetzt sich bei  $200^\circ$  noch nicht. Beim Einleiten von *salpetriger Säure* in den *Benzimidobutyläther* entsteht eine schön krystallisirende Verbindung. Das *Sulfat*  $C_6H_5C \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown OC_2H_5 \end{smallmatrix} \cdot H_2SO_4$  krystallisirt bei längerem Stehen von einer Lösung des Imidoäthers in concentrirter Schwefelsäure. — Ein Product der Einwirkung von *Essig-*



*säure* und *Benzonitril* bildet sich nur bei Gegenwart von Wasser; leitet man Salzsäure in ein Gemisch gleicher Moleküle von Benzonitril, Essigsäure und Wasser, so scheidet sich *Benzamidchlorhydrat* in glasglänzenden Krystallen ab; die *Verbindung* von *Chloral* und *Benzonitril* (*Trichloräthylidendibenzamid*) (1) bildet sich auf analoge Weise; vermindert man die relative Menge des Chloralhydrats, so scheiden sich Gemenge aus von der erwähnten Substanz und einer anderen von wahrscheinlich der Formel  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . — Löst man *Benzonitril* in concentrirter *Schwefelsäure* (2), so scheidet sich, nach 24 stündigem Stehen der Mischung, auf Zusatz von Wasser *Kyaphenin* ab, während eine geringe Menge *Dibenzimidoxyl* ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH})_2\text{O}$ ) in Lösung bleibt. Letztere Verbindung entsteht vorwiegend, wenn man ein Gemisch gleicher Theile Benzonitril und Benzol in kalt gehaltene Schwefelsäure eingetragen hat. Etwas schweflige Säure entwickelt sich; verdünnt man nach 24 Stunden unter Abkühlung mit Wasser, so scheiden sich nur Spuren von Kyaphenin aus; auf Zusatz von Natronlauge zu der Lösung erhält man einen Niederschlag von Imidoxyd, welches durch Lösen in Salzsäure und Fällern mit Alkalien und schließlich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Es krystallisirt in glasglänzenden farblosen Prismen, schmilzt bei  $106^\circ$  und besitzt basische Eigenschaften. In Wasser ist es fast unlöslich; sein *Chloroplatinat* krystallisirt schön; die *Salze* zeigen, namentlich in der Wärme, nur geringe Beständigkeit; besonders beim Kochen der Lösungen mit verdünnter

Salzsäure gehen sie sehr leicht in *Benzimidobenzoat* über, welches bei  $148,5^\circ$  schmilzt und sich in Wasser schwer, in Weingeist leicht\* löst. Dieses Benzoat vervollständigt den Uebergang von Benzoësäureanhydrid zu Dibenzimidolimid :



(1) JB. f. 1876, 740. — (2) Ber. 1878, 764.

Ferner fanden A. Pinner und Fr. Klein (1), daß bei der Blausäure die in Rede stehende Reaction viel complicirter als bei anderen Nitrilen verläuft. Leitet man in eine gut gekühlte alkoholische Lösung von Cyanwasserstoff Salzsäuregas, so treten plötzlich rasch hintereinander heftige Detonationen ein, die von starker Wärmeentwicklung und reichlicher Salmiakausscheidung begleitet sind. Dasselbe findet statt, wenn man Cyanwasserstoff in alkoholische Salzsäure einleitet. Die vom Salmiak getrennte Flüssigkeit wurde mit Quecksilberoxyd geschüttelt und dann destillirt; sie enthält Chloräthyl, Ameisensäureäthyläther und den Äthyläther der Diäthylglyoxylsäure  $C_6H_{16}O_4$  (2), welcher bei 195 bis 196° siedet und welcher stets mit geringen Spuren des betreffenden Amids  $C_6H_{13}NO_3$  verunreinigt war. Das letztere, aus dem Aether durch Ammoniak zu erhalten, bildete sich auch, wenn das Reactionsproduct längere Zeit sich selbst überlassen blieb und wenn es mit Quecksilberoxyd behandelt worden war. Es schmilzt bei 81 bis 82°, ist für sich nicht ohne Zersetzung destillirbar, mit hochsiedenden Substanzen jedoch flüchtig. Durch Verseifen des Aethers mit alkoholischem Kali wurde das nicht krystallisirende diäthylglycolsaure Kalium und aus diesem das ungemein lichtempfindliche Silbersalz  $C_6H_{11}O_3Ag$  gewonnen, welches in Wasser leicht lösliche und beim Kochen mit Wasser sich zersetzende mikroskopische Nadelchen bildet. — Auf analoge Weise wurden aus Isobutylalkohol und Cyanwasserstoff Diisobutylglyoxylsäureisobutyläther  $C_{14}H_{28}O_4$  (Siedepunkt 250 bis 252°) und Diisobutylglyoxylamid  $C_{10}H_{21}NO_3$  erhalten. Das Amid schmilzt bei 42 bis 45°. Diisobutylglyoxyls. Kalium krystallisirt in zerfließlichen Warzen, das Silbersalz  $C_{10}H_{19}O_4Ag$  in kleinen, verflüchtigen Nadeln. — Die Bildung des von Gautier bei dieser Reaction gefundenen Formimidoamids konnte nicht constatirt werden (3). — Wirkt Cyan (1 Mol.) auf alkoholische Salzsäure (3 Mol.) (4), so bilden sich Chloräthyl, Ameisenäther, Ure-

(1) Ber. 1878, 1475. — (2) JB. f. 1864, 816. — (3) JB. f. 1867, 853, 355; f. 1878, 298; f. 1874, 297. — (4) JB. f. 1871, 868.

*than* und *Oximidoäthylätherchlorhydrat*  $C_4H_{12}N_2O_2$ ,  $2 HCl = C(NH)OC_2H_5$ ,  $2 HCl$ , welch' letzteres sich in festem Zustand abscheidet. Durch Wasser wird dasselbe in Oxaläther, durch Ammoniak in Oxamid verwandelt; schüttelt man dasselbe, nach dem Absaugen, mit gepulvertem Kalihydrat unter Aether, so entwickelt sich Ammoniak und es bildet sich der freie *Oximidoäthyläther*, welcher beim Verdunsten des Aethers in großen, sich schnell bräunenden Krystallen zurückbleibt. Dieselben schmelzen bei  $25^\circ$  und destilliren fast unzersetzt bei  $170^\circ$ ; die Ausbeute an ihnen ist nur eine geringe. *Oximidoisobutyläther* wurde auf ganz analoge Weise erhalten neben *Isobutylurethan*. — *Propionitril* (1 Mol.) und *Isobutylalkohol* lieferten beim Einleiten von Chlorwasserstoff ein dickes Oel, welches durch alkoholisches Ammoniak in *Propionamidinchlorhydrat*  $C_3H_7C \begin{smallmatrix} NH \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ ,  $HCl$  verwandelt wurde. Das letztere löst sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, schmilzt bei  $133^\circ$  und beginnt bei  $230^\circ$  sich zu zersetzen. Durch concentrirte Kalilauge wird meistens ein Oel abgeschieden, welches in feuchtem Zustand unter Entwicklung von Ammoniak in *Propionamid* übergeht. *Acetonitril* (1 Mol.) und *Aethylalkohol* (1 Mol.) geben beim Einleiten von *Salzsäure* nach 24stündigem Stehen eine aus glänzenden Rhomboëdern bestehende Krystallmasse. — P. Lohmann (1) erhielt beim Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von 2 Thl.  $\beta$ -*Naphtonitril* und 1 Thl. *Alkohol* einen Krystallbrei von *salzs. Naphtimidoäthyläther*  $C_{10}H_7C \begin{smallmatrix} NH \\ O.C_2H_5 \end{smallmatrix}$ ,  $HCl$ . Derselbe zersetzt sich quantitativ beim Erhitzen ohne merkliche Veränderung in Chloräthyl und  $\beta$ -*Naphtoesäureamid* (Schmelzpunkt  $192^\circ$ ); durch Ammoniak wird aus ihm  $\beta$ -*Naphtimidoäthyläther* als schweres Oel abgeschieden, welches in Wasser unlöslich ist, an Licht und Luft sich dunkel färbt und erst nach monatelangem Stehen erstarrt. —  $\beta$ -*Napht-*

*amidinchlorhydrat*  $C_{10}H_7\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}, \text{HCl}$  entsteht aus dem Chlorhydrat des Imidoäthers durch längeres Digeriren desselben mit alkoholischem Ammoniak bei 50 bis 60°. Anfänglich scheidet sich Schmiak aus, der später sich fast vollständig wieder löst; beim Verdunsten der Lösung krystallisirt das neue Chlorhydrat in perlmutterglänzenden sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 224 bis 226°, die sich schnell roth färben. *β-Naphtimidin* selbst, anfangs ölförmig, krystallisirt im Vacuum zu einer weissen, warzenförmigen, sich bald färbenden Masse. —

*β-Naphtimidoisobutylätherchlorhydrat*,  $C_{10}H_7\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{OC}_4\text{H}_9 \end{smallmatrix}, \text{HCl}$ , erweicht bei 140° unter heftiger Gasentwicklung, die bei 160° beendet ist; der Rückstand besteht aus *β-Naphtoëamid*. Der *β-Naphtimidoisobutyläther* krystallisirt aus Aether in langen weissen Nadeln, welche bei 78° schmelzen und sich leicht dunkel färben. Durch Essigsäureanhydrid verwandelt er sich in *β-Naphtimidoacetat*  $C_{10}H_7\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{OC}_2\text{H}_3\text{O} \end{smallmatrix}$ , welches, aus Weingeist umkrystallisirt, seideglänzende weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 150 bis 152° bildet.

H. Kolbe (1), auf die Publikationen von Claus und Broglie (2) über *Cyanoforn* Bezug nehmend, theilt mit, daß auch Er die von Pfankuch (3) beschriebenen Resultate der Einwirkung von Jodoform auf Cyanquecksilber für unrichtig halte.

T. Norton. und J. Tscherniak (4) beschreiben nochmals die bereits von Henry (5) angegebene Darstellung von *Aethoxyacetonitril*.

M. Nevolé und J. Tscherniak (6) erhielten *Aethylencyanür* (7) nach folgender Vorschrift. 150 Thl. Aethylenbromür und 117 Thl. Cyankalium (90procentig) werden mit der zum Flüssigmachen nöthigen Alkoholmenge und mit gröblich zerstoßenem Porzellan 20 Stunden unter öfterem Umschütteln im Wasserbad

(1) J. pr. Chem. [2] 117, 287. — (2) Ann. Chem. 1811, 85; JB. f. 1876, 326. — (3) JB. f. 1872, 299. — (4) Bull. soc. chim. [2] 30, 108, 161; Compt. rend. 83, 27; Proc. of the American Chem. Soc. 2, 124. — (5) JB. f. 1872, 732. — (6) Bull. soc. chim. [2] 30, 101; Compt. rend. 80, 1411. — (7) JB. f. 1871, 553.

erhitzt. Darauf destillirt man im Oelbad und im Vacuum; bei 4 bis 5 mm Druck und 140 bis 150° geht schnell erstarrendes *Aethylencyanür* über, welches durch Lösen in Wasser und Abdampfen dieser Lösung gereinigt wird. Es schmilzt bei 54°5; in Schwefelkohlenstoff ist es wenig löslich und ist vollständig amorph. Bei seiner Reduction durch Zinn und Salzsäure wurden nur sehr geringe Mengen von *Butylendiamin* erhalten (1).

Nach C. Haushofer (2) krystallisirt *Imidopropionitril* monosymmetrisch. Beobachtete Formen:  $OP(001)$ ;  $\infty P\infty(100)$ ;  $\infty P(110)$ ;  $\bar{P}\infty(10\bar{1})$ ;  $P(10\bar{1})$ . Gemessen wurden  $(001) : (100) = 70^\circ 21'$ ;  $(100) : (110) = 45^\circ 38'$ ;  $(001) : (110) = 76^\circ 35'$ ;  $(001) : (111) = 68^\circ 45'$ . Sehr vollkommen spaltbar nach  $OP$ .  $a : b : c = 1,0856 : 1 : 1,2469$ ;  $\beta = 70^\circ 21'$ .

Nach F. Wöhler (3) ist der beim Erhitzen von *Benzamid* mit *Baryt* entstehende, von Liebig und Wöhler 1832 erhaltene ölförmige Körper *Benzennitril*.

Nach C. Haushofer (4) krystallisirt *Dicyanamid* monosymmetrisch; [ $a : b : c = 1,1150 : 1 : 0,8055$ .  $\beta = 64^\circ 47'$ ; beobachtete Formen:  $\infty P(110)$ ;  $\infty P\infty$ ;  $OP$ ;  $\infty P3$ ;  $\frac{1}{2}P\infty$ ]. Die Krystalle sind entweder flachprismatisch nach der Verticalaxe, oder, durch Vorwalten der gewölbten basischen Fläche, linsenförmig. Beobachtet wurde:  $(100) : (001) = 64^\circ 47'$ ;  $(100) : (110) = 45^\circ 45'$ ;  $(001) : (111) = 36^\circ 49'$ ;  $(110) : (001) = 72^\circ 33'$ ;  $(100) : (130) = 71^\circ 42'$ . Sehr vollkommen spaltbar nach  $(110)$ .

Wird, nach M. Nencki (5) *kohlens. Guanidin* in wenig heißem Wasser gelöst und mit etwa dem gleichen Gewichte Phenol nach und nach bis 160° erhitzt, so entweichen Kohlensäure, Wasser und Ammoniak und es bilden sich *Melamin* und ein in Wasser unlöslicher Körper. Zweckmäßig hält man die Temperatur eine halbe Stunde auf 160°. Löst man *Guanidinsulfat* in warmer englischer Schwefelsäure, die mit dem doppelten

(1) JB. f. 1864, 412. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 74. — (3) Ann. Chem. 1832, 362. — (4) Zeitschr. Kryst. 3, 73. — (5) J. pr. Chem. [2] 18, 225; im Ausg. Ber. 1878, 1185.

bis vierfachen Volumen Wasser verdünnt ist, so krystallisirt *Guandindisulfat*  $C_2N_2H_6SO_4H_2$  in kurzen, wohl ausgebildeten rhombischen Prismen aus, die durch Wasser zersetzt werden.

O. Mertens (1) erhitzte zur Darstellung von *Säurecyamiden Natriumcyamid* und das betreffende *Säureanhydrid* in ätherischer Lösung mit einander. In den meisten Fällen vollzieht sich die Reaction, analog folgender Gleichung :



mit grosser Heftigkeit und das Säureanhydrid, gleichfalls mit Aether verdünnt, darf nur nach und nach zugegeben werden. Das feste Reactionsproduct wird von dem ätherischen getrennt, mit Aether ausgewaschen, in Wasser gelöst und diese Lösung, um den grössten Theil des Cyanamids zu entfernen, mit essig. Kupfer und Natriumcarbonat versetzt. Aus der filtrirten Lösung fällt man dann durch Silbernitrat das betreffende Silbercyamid aus; aus diesem wird durch Umsetzung mit Natriumchlorid das Natriumcyamid, mit Schwefelwasserstoff das freie Cyamid gewonnen. Genauer untersuchte Mertens die folgenden Verbindungen. *Silberacetylcyanid*  $C_2H_3N_2AgO$  reinigt man durch Lösen in Ammoniak und Neutralisiren dieser Lösung mit Salpetersäure; beim Neutralisationspunkt wird der anfangs flockige Niederschlag krystallinisch; derselbe ist löslich in Ammoniak und Salpetersäure, in letzterer unter Zersetzung; in Wasser löst er sich nicht. *Natriumacetylcyanid* und *Kaliumacetylcyanid* sind äusserst hygroskopische krystallinische Verbindungen, die man aus Alkohol umkrystallisiren kann; das Natriumsalz wird beim langsamen Verdunsten seiner wässerigen Lösung in octaëdrischen Formen erhalten; beim Erhitzen spaltet es sich wahrscheinlich in *Acetonitril* und Natriumcyanat. Dasselbe Natriumsalz wird aus dem von Drechsel dargestellten *Acetylcyanidchlorhydrat* (2) mit Natriumcarbonat erhalten. *Acetylcyanid* ist ein gelbliches Oel, welches sich in Aether, Alkohol und Wasser, in

(1) J. pr. Chem. [2] 11 7, 1. — (2) JB. f. 1875, 709; vgl. auch JB. f. 1876, 745; f. 1877, 848.

letzterem unter Abscheidung weißer Flocken, löst; die Lösung reagirt sauer und wirkt ätzend. Beim Erhitzen verwandelt es sich mit explosionsartigem Geräusch in eine feste bräunliche Masse. *Diacetylcyamid*  $\text{CN} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$  wurde durch mehrstündige Digestion vom Silberacetylcyamid mit salzsäurefreiem Acetylchlorid, welches mit trockenem Aether verdünnt war, erhalten. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man Diacetylcyamid in Krystallen, welche durch mehrmaliges Lösen in Aether und Abpressen zwischen Fließpapier gereinigt werden. Diese rhombischen Tafeln zersetzen sich schon gegen  $65^\circ$ ; in Alkohol sind sie schwer, in Wasser nicht löslich. Beim Behandeln von *Kupfercyamid* mit *Acetylchlorid* bildet sich unter heftiger Reaction *Acetylharnstoff*. — *Butyrylcyamidsilber*  $\text{C}_4\text{H}_7\text{ON}_2\text{Ag}$  wird krystallinisch nur beim Neutralisiren seiner auf  $0^\circ$  abgekühlten ammoniakalischen Lösung mit Salpetersäure erhalten. — *Natriumbutyrylcyamid* krystallisirt in hygrokopischen Blättchen, die, wie die meisten Metallverbindungen der Säurecyamide, bei  $80^\circ$  noch beständig sind. — *Valerylcyamidsilber* und *Valerylcyamidnatrium* zeigen ein analoges Verhalten wie die beschriebenen Verbindungen; das Natriumsalz giebt mit Ammoniak einen krystallisirenden Körper. *Lactocyamid*  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$  liefs sich durch Eintragen einer alkoholischen Lösung von Kaliumcyamid in eine siedende Lösung von Lactid erhalten. Bei Anwendung von Natriumcyamid verläuft die Reaction weniger glatt. Lactocyamid bildet Tafeln, die bei  $212^\circ$  schmelzen und welche in heißem Alkohol und Wasser sich leicht lösen. *Lactocyamidsilber*  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Ag}$  ist ein weißer käsiger Niederschlag.

G. Meyer (1) erhielt durch Einwirkung von *Kohlensäure* auf *Natrium-* resp. *Kaliumcyamid*, welche in Alkohol gelöst waren, die entsprechenden Salze der *Cyamidokohlensäure*. Beide sind in Wasser leicht löslich, in Alkohol so gut wie nicht löslich; durch Säuren werden sie in Kohlensäure, Cyanamid und das entsprechende Metallsalz verwandelt; eine ähnliche Zersetzung

(1) J. pr. Chem. [2] 18, 419.

bewirkt Silbernitrat. Beim Erhitzen gehen sie fast vollständig glatt in cyans. Salze über. Ihre Zusammensetzung ist  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{CN}_2$ , resp.  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{CN}_2$ . Die cyanamidokohlens. Salze der schweren Metalle scheinen nicht beständig zu sein, aus den Alkalisalzen konnten sie wenigstens durch doppelte Umsetzung nicht dargestellt werden. Auch das *Lithionsalz* liefs sich in der angegebenen Weise nicht erhalten. Wird *Calciumcyanamid* in wässriger Lösung mit Kohlensäure behandelt, so scheiden sich feine weisse Nadeln der Zusammensetzung  $\text{CaCN}_2\text{CO} + 5\text{H}_2\text{O}$  aus. 4 Mol. Wasser verflüchtigen sich bei  $130^\circ$ , das fünfte Mol. zerlegt beim Entweichen das Salz in *Calciumcarbonat* und *Cyanamid*. Wird das Salz auf  $170^\circ$  erhitzt, so sublimirt *Melamin*. In kaltem Wasser ist das Calciumsalz schwer löslich, durch siedendes Wasser wird es fast momentan in Carbonat und Cyanamid zerlegt. Ammoniak verhindert die freiwillige Zersetzung der wässerigen Lösungen bis zu einem gewissen Grade. *Strontiumcyanamidocarbonat* besteht aus einem körnig krystallinischen Pulver, welches sich schwerer wie das Calciumsalz in Wasser löst und dessen Lösung sich sehr schnell zersetzt. Es hat die Formel  $4(\text{N}_2\text{CSrCO}_2) + 9\text{H}_2\text{O}$ ; bei  $140^\circ$  entweichen nur 10 Proc. des Salzes als Krystallwasser. — *Baryumcyanamidocarbonat*  $\text{BaCN}_2\text{CO}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ist ein schwerer, körnig krystallinischer Niederschlag. — Ein Magnesiumsalz liefs sich ebensowenig wie der Aethyläther darstellen. — *Calciumcyanamid* wurde durch Glühen von Melam mit Aetzkalk erhalten; aus der Lösung der geglähten Masse scheidet sich nach einiger Zeit ein *basisches Calciumcyanid*  $\text{CN}_2(\text{CaOH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  in seideglänzenden Nadeln aus.

B. Rathke (1) stellte *Thiodicyandiamin* dar durch mehrstündiges Erhitzen von *Thioharnstoff* (mindestens 3 Mol.) und *Thiocarbonylchlorid* (2) (1 Mol.) auf 100 bis  $120^\circ$ . Nach dem Abgiefsen des Schwefelkohlenstoffs wird die Masse in Wasser gelöst und diese durch Thierkohle entfärbte Lösung wie unten

(1) Ber. 1878, 962. — (2) JB. 2. 1870, 294.



angegeben verarbeitet. An Stelle des Thio-carboxylehlorids kann man auch *Phosphorchlorid* anwenden; man muß dann mit großen Quantitäten in geräumigen Gefäßen arbeiten und darf die Temperatur nur langsam und nicht über 100° steigern. Nach 5 bis 6 stündigem Erwärmen läßt man erkalten; die verkleinerte Masse wird mit Schwefelkohlenstoff extrahirt und das Rückbleibende in kaltem Wasser gelöst. Die weitere Verarbeitung dieser Lösung ist eine sehr umständliche und die Ausbeute an neuer Substanz nur gering. Beim Einengen scheidet die Lösung, welche die Chlorhydrate von Thioharnstoff und Thiodicyandiamin neben Salmiak, *Perthiocyansäure*, *Bignamid* (siehe S. 357) und Thiophosphorsäuren enthält, Schwefel und die Hauptmenge des Thioharnstoffchlorhydrats ab nebst geringen Mengen der neuen Verbindung. Die davon getrennten Lösungen befreit man von Phosphorsäure durch Ueberführung derselben in Baryt- oder Ammoniaksalz. Die nun bleibenden, noch alkalischen Lösungen versetzt man, nachdem durch Krystallisation noch Thioharnstoff und Perthiocyansäure entfernt sind, entweder mit oxals. Ammoniak, dann mit Oxalsäure bis zur stark sauren Reaction und kocht darauf kurze Zeit (beim Erkalten scheidet sich schwerlösliches *oxals. Thiodicyandiamin* ab) oder man säuert sie nach dem Verdünnen mit Salzsäure an, erhitzt zum Kochen und trägt nun feuchtes Chlorblei ein, so lange sich dasselbe noch löst; hier fällt beim Abkühlen Thioharnstoffchlorblei in langen Nadeln aus; die davon getrennte Lösung wird nach nochmaliger gleicher Behandlung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit starkem Alkohol ausgesogen; dieser Auszug hinterläßt beim Verdunsten das *Thiodicyandiaminchlorhydrat*  $C_2H_4N_4S \cdot HCl$  in glasglänzenden, flächenreichen, rhombischen Krystallen, deren Lösung sauer reagirt. Dieselben sind meist mit geringen Spuren von Persulfocyansäure verunreinigt, von denen sie durch kaltes Wasser getrennt werden können. *Thiodicyandiamin* selbst bildet meist glänzende, zuweilen auch emailleweiße Kryställchen, die sich in kaltem Wasser mäßig leicht, in Alkohol schwer lösen. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Durch Silbersalze und auch durch Salze der meisten

anderen Schwermetalle wird die Base unter Bildung von *Dicyanid* sofort entschwefelt; bei Anwendung von Silbersalzen in ammoniakalischer Lösung verläuft dieser Vorgang quantitativ. Bleisalze greifen in saurer Lösung die Base nicht an. Wie die Base selbst verhalten sich auch ihre *Salze*. Das *Chloroplatinat* ist ein dunkel gefärbter amorpher Niederschlag; das *Oxalat*  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  bildet kleine körnige, schwer lösliche Krystalle; seine Lösung reagirt sauer; sein Krystallwasser verliert es bei  $100^\circ$ . Aus *thiocyans. Guaniden* entstanden bei längerem Erhitzen die Thiocyanate von Melamin und Ammoniak neben Thioharnstoff; aus *Guanidincarbonat* und *Thioharnstoff*, aus Schwefelharnstoff und Quecksilberoxyd, aus *Cyanamid* und Schwefelwasserstoff konnte die neue Base nicht erhalten werden.

C. O. Cech und R. Dehmel (1) erhitzen *Cyanamid* und *Bromcyan* zwei Stunden hindurch auf  $100^\circ$  und fanden, daß das Cyanamid sich dabei in einen mit *Melamin* (2) isomeren Körper verwandelt, der unter dem Einfluß von Wasser und Salzsäure in Ammoniak und *Ammelid* übergeht. Kocht man das bei der *Darstellung* von *Cyanamid* (3) erhaltene Schwefelquecksilber mit salpetersäurehaltigem Wasser aus, so bleibt beim Verdunsten der Lösung *Melaminnitrat* zurück.

M. Nencki und N. Sieber (4) fanden, daß *Glycocoll* und *Guanidincarbonat* beim Erhitzen ihrer wässerigen Lösung sich glatt zu *Glycoocyamin* (5) und Ammoniumcarbonat umsetzen. Die Lösung wird eingedampft, bis die Temperatur auf  $140^\circ$  gestiegen ist; der kalte wässerige Auszug wird nochmals in derselben Weise behandelt. So erhaltenes Glycoocyamin ist in 126 Theilen kalten Wassers löslich; das Strecker'sche Glycoocyamin, mit dem es sonst alle Eigenschaften gemein hat, löst sich in 227,5 Theilen (6). Ein in grossen, wasserhellen, rhombischen Tafeln krystallisirendes *Doppelsalz* von *Glycocoll* und *Guanidin-*

(1) Ber. 1878, 249. — (2) JB. f. 1875, 712. — (3) JB. f. 1874, 782, 786. —

(4) J. pr. Chem. [3] 11, 477. — (5) JB. 1868, 668. — (6) JB. f. 1861, 530.

carbonat wurde beim Eindampfen der wässrigen Lösung der Componenten auf dem Wasserbad erhalten. Es besitzt die Formel  $C_2H_5NO_2 + (CN_2H_5)_2CO_3 + H_2O$ , ist in Wasser leicht löslich und schmilzt unter  $100^\circ$ , wobei es das Krystallwasser verliert; durch Kupfercarbonat und durch Salpetersäure wird es in seine Componenten zerlegt.

Nach J. Kamenski (1) wirken Guanidincarbonat und Brom in zwei verschiedenen Verhältnissen auf einander ein. Fügt man Brom (3 Mol.) zu einer Lösung von Guanidincarbonat (1 Mol.), oder bringt man die Reagentien trocken zusammen und giebt dann Wasser zu, so scheidet sich ein rothes Oel aus, welches, von der Flüssigkeit getrennt, zu grossen rothen prismatischen Krystallen der Formel  $CN_2H_5 \cdot BrH \cdot Br$  erstarrt. Dieses Guanidinbromhydratdibromid spaltet sich an der Luft in Brom und Guanidinbromhydrat, welch letzteres lange farblose vierseitige Prismen bildet, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether fast nicht löslich ist und welches in trockener Luft unter Verlust von Bromwasserstoff sich röthlich färbt. Monobromguanidin  $CN_2H_4Br$  wird erhalten wenn von Guanidincarbonat und Brom je 1 Mol. auf einander einwirken; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Bromid in gelben Prismen oder seideglänzenden gelben Nadeln ab, während Bromhydrat in Lösung bleibt. Diese Verbindung bildet sich auch aus dem oben erwähnten Oele, wenn dasselbe längere Zeit mit seiner Mutterlange in Berührung bleibt. Monobromguanidin löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und heissem Benzol, schwer in Wasser, fast gar nicht in Petroleumäther. An der Luft sowohl wie in Lösung zersetzt es sich leicht unter Bromwasserstoffabgabe; durch Silbernitrat wird es erst beim Erwärmen angegriffen; beim Erhitzen für sich verpufft es gegen  $100^\circ$ . Aus seiner Lösung in Bromwasserstoffsäure krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten Guanidinbromhydrat. Guanidinbromhydrat und Brom vereinigen sich zu oben beschriebenen Additionsproducte. — Auf

(1) Ber. 1878, 619, 1600.

*Guanidinacetat* wirkt Brom ähnlich, nur weniger energisch wie auf das Carbonat; *Guanidinnitrat* dagegen wird von Brom nicht angegriffen. — *Chlor* setzt sich mit *Guanidincarbonat* zu dem Chlorhydrat und einem gelben, amorphen Körper um; *Bleichkalk* reagirt auf das Carbonat sehr heftig unter Entwicklung chlorhaltiger Gase. Die Reaction wird gemäßiget, wenn eine klare Bleichkalklösung zu einer schwach essigs. Lösung von Guanidin gefügt wird; es scheiden sich gelbe Nadeln von *Monochlorguanidin* aus, die den Eigenschaften nach der Bromverbindung sehr ähnlich sind. Zur Reinigung wird das Chlorid in heissem Benzol gelöst und daraus durch Petroleumäther gefällt. Monochlorguanidin ist relativ beständig, es verpufft bei 150°. Wirkt Bleichkalk auf eine stark essigs. Guanidinlösung, so scheidet sich ein röthliches Oel ab, welches an der Luft zu sehr unbeständigen Krystallen erstarrt, unter Wasser sich aufbewahren läßt, mit der Mutterlange in Berührung oder in trockenem Zustande, in diesem Fall unter sehr heftiger Explosion, sich zersetzt. Die aus ihm entstandenen Krystalle verwandeln sich bald in Guanidinchlorhydrat. — *Chlor* und *Guanidinnitrat* wirken heftig auf einander ein unter Entstehung einer amorphen Substanz. Die Einwirkung von *Jod* auf *Guanidinsalze* untersuchte J. Kamenski (1) und, allerdings in sehr fragmentarischer Weise, v. Rechenberg (2). Nach Ersterem entsteht *Guanidinjodhydratdijodid*  $\text{CN}_2\text{H}_4, \text{HJ}, \text{J}_2$  bei Einwirkung jodhaltiger Jodwasserstoffsäure auf das Carbonat; dasselbe krystallisirt in jodfarbenen, prismatischen Formen und ist an der Luft ziemlich beständig. v. Rechenberg ließ Jod unter verschiedenen Bedingungen auf Guanidincarbonat und auf Nitrosoguanidin einwirken; da von den entstehenden Krystallen kaum mehr als der Schmelzpunkt (195° resp. 190° und 210°) angegeben ist, mag wegen der Details dieser Arbeit auf das Original verwiesen sein. *Nitrosoguanidin* (3) stellte von Rechenberg dar, indem Er concentrirte Salpetersäure zu einem Gemenge gleicher Moleküle

(1) Ber. 1878, 619. — (2) Ber. 1878, 870. — (3) JB. f. 1877, 352.

von Guanidincarbonat und Kaliumnitrit tropfen liefs, bis vollständige Lösung eintrat; beim Erkalten scheidet Nitrosoguanidin sich ab.

M. Nencki (1) erhielt *Guanidinkohlensäureäther*  
 $\text{HNC}(\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$

aus *Chlorkohlensäureäther* und *Guanidin* (2). Das durch alkoholisches Ammoniak aus demselben entstehende *Guanolin* ist wohl *Guanidinmonokohlensäureäther*  $\text{CN}_2\text{H}_4(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ ; das in rhombischen Säulen krystallisirende *Nitrat* besitzt die Formel  $\text{C}_8\text{N}_6\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NO}_3\text{H}$ .

Nach O. Landgrebe (3) bildet sich beim Kochen gemischter alkoholischer Lösungen von  $\alpha$ -*Dicyantriphenylguanidin* (4) und *Anilinchlorhydrat* oder *Toluidinchlorhydrat*  $\beta$ -*Dicyantriphenylguanidin* (5). Letzteres wird von alkoholischen Alkalien erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr angegriffen und in Anilin, Ammoniak, Oxalsäure und Kohlensäure gespalten. — *Dicyanditolylguanidin* (5) und *Anilinchlorhydrat* wirken in kochendem Alkohol unter Entstehung von  $\beta$ -*Dicyanditolylphenylguanidinchlorhydrat* auf einander ein, welches rothe, in Wasser schwer lösliche Nadeln bildet. Die entsprechende Base,  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in gelben Nadeln, die unter gleichzeitigem Verluste des Krystallwassers bei 110 bis 115° schmelzen, in Wasser fast unlöslich, in heissem Alkohol leicht löslich sind und aus denen ein in Alkohol schwer lösliches, orangegelbes, amorphes *Chloroplatinat*  $2(\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_5 \cdot \text{HCl})\text{PtCl}_4$  sich erhalten läßt. Beim Erhitzen mit Salzsäure liefert die Base *Ditolylparabansäure*. Das Harz, welches sich neben letzterer bei ihrer Darstellung aus *Ditolyloxalylguanidin* bildet (6), besteht aus  $\beta$ -*Dicyantritolylguanidinchlorhydrat* und verwandelt sich durch Waschen mit Alkohol und Lösen in demselben in braune, goldig glänzende Nadeln. Die freie Base besteht aus hellgelben, wasserfreien Nadeln vom Schmelzpunkt 184°. Die correspondirenden Phenyl-

(1) J. pr. Chem. [3] 117, 237. — (2) JB. f. 1874, 819. — (3) Ber. 1878, 978. — (4) JB. f. 1870, 758. — (5) JB. f. 1877, 344. — (6) JB. f. 1877, 345.

verbindungen verhalten sich ganz analog. Die zuletzt beschriebene Tolyilverbindung geht beim Kochen mit Salzsäure in *Di-tolylparabansäure* über. Zu deren *Darstellung* empfiehlt Landgrebe jetzt, zur kochenden alkalischen Lösung von *Dicyanditolylguanidin* so lange Salzsäure zu setzen, bis die Lösung sich weingelb gefärbt hat (1) und dann mit Wasser die Parabansäure auszufällen. — Da hiernach die *substituirten Parabansäuren* Zersetzungsproducte der  $\beta$ -Dicyanguanine sind, schreibt Landgrebe diesen letzteren die J. B. f. 1877, 346 gegebene Formel zu. —  $\alpha$ -Dicyanditolylguanidin wird weder beim Erhitzen für sich noch beim Erwärmen mit Alkohol in die  $\beta$ -Verbindung verwandelt. — Aus *Di-tolylloxalylguanidin* und *Anilin* entstehen nur *Di-tolylguanidin* und *Di-tolylloxamid*; hiernach ist die frühere Angabe zu berichtigen.

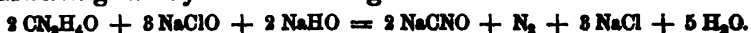
#### Urethane, Harnstoffe, Sulfharnstoffe.

E. Haushofer (2) hat *Methyluraminchloroplatinat*  $(C_2H_6N_2Cl)_2PtCl_4$  gemessen; dasselbe krystallisirt monosymmetrisch:  $a:b:c = 0,7322:1:0,5942$ ;  $\beta = 76^\circ 47'$ . Beobachtete Formen:  $\infty P(110)$ ;  $\infty \bar{P} \infty (010)$ ;  $0 P(001)$ ;  $P(\bar{1}11)$ ; —  $P(111)$ , Gemessen:  $(110):(1\bar{1}0) = 70^\circ 58'$ ;  $(001):(111) = 39^\circ 33'$ ;  $(001):(1\bar{1}0) = 79^\circ 16'$ ;  $(111):(110) = 39^\circ 46'$ ;  $(110):(010) = 54^\circ 33'$ ; vollkommen spaltbar nach  $\infty P \infty$ . — Das entsprechende Goldchlorid-doppelsalz  $(C_2H_6N_2Cl)AuCl_4$  krystallisirt rhombisch:  $a:b:c = 0,9867:1:0,4993$ . Beobachtete Formen:  $\infty P(110)$ ;  $\infty \bar{P} 2(210)$ ;  $\infty \bar{P} \infty (100)$ ;  $\infty \bar{P} \infty (010)$ ;  $\bar{P} \infty (011)$ ;  $\frac{5}{4} \bar{P} \infty (504)$ . Die Krystalle erscheinen gewöhnlich säulenförmig durch Vorwalten von  $\infty P$ . Gemessen wurden:  $(010):(110) = 45^\circ 23'$ ;  $(010):(011) = 63^\circ 28'$ ;  $(201):(100) = 26^\circ 30'$ ;  $(110):(100) = 44^\circ 27'$ ;  $(2\bar{1}0)$

(1) Die vorübergehende braune Färbung rührt von  $\beta$ -Dicyanditolylguanidin her. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 75, 76.

(210) =  $52^{\circ}13'$ . Spaltbarkeit vollkommen nach OP; starker Glasglanz auf allen Flächen. Die Achsenebene liegt parallel (010).

Nach H. Fenton (1) wird aus *Harnstoff* in alkalischer Lösung durch *unterchlorige Säure* nur die Hälfte des Stickstoffs in Freiheit gesetzt; die andere Hälfte bleibt nach folgender Gleichung als Cyanat in Lösung :



Bührt die alkalische Reaction von einem Carbonate her, so wird aller Stickstoff entwickelt. Fenton giebt an, auch aus Ammoniaksalzen werde der Stickstoff weder durch unterchlorige (Verlust ca. 25 Proc.) noch durch unterbromige (Verlust ca. 1 Proc.) Säure vollständig entwickelt; Er scheint das Knop-Wagner'sche Verfahren (2) nicht zu kennen.

Nach C. Boettinger (3) wird *Harnstoff* durch concentrirte *Blausäure* und wenig Salzsäure bei 95 bis 100° in Ammoniumcarbonat übergeführt. Boettinger betont besonders, bei dieser Reaction werde die Blausäure nicht verändert, obgleich dieselbe sich nach Ihm in eine schwarze kohlige Masse verwandelt! Ferner macht Boettinger darauf aufmerksam, daß Blausäure gleichzeitig oxydirend und reducirend wirken könne.

E. Mulder (4) stellte mit Hülfe von *Cyanessigsäurechlorid* *Cyanacetylharnstoff* und *Cyanacetyldimethylharnstoff* dar. Der erstere bildet feine Nadeln oder Tafeln, die sich in Wasser und in Alkohol nur wenig lösen und bei 200 bis 210° unter Zersetzung schmelzen. Ihn zu verseifen und dadurch *Barbitursäurehydrat* zu erhalten gelang nicht. — *Cyanacetyldimethylharnstoff* krystallisirt in Nadeln, welche bei 260° sich noch nicht verändern. Durch salpetrige Säure scheint er in *Murexoin* oder einen analogen Körper übergeführt zu werden. — Die *Anhydride* der *Malonsäure* und *Cyanessigsäure* ließen sich nach

(1) Chem. News 37, 211; Chem. Soc. J. 1878, 33, 300. — (2) JB. f. 1860, 681; f. 1874, 972. — (3) Ueber die Einwirkung von Blausäure auf Harnstoff. Darmstadt, Druck von G. Otto. — (4) Bull. soc. chim. [2] 39, 581.

der Perkin-Linnemann'schen Methode (1) durch Erhitzen der Säuren mit Acetylchlorid nicht darstellen; aus *maloneureum Silber*, aus saurem und neutralem *Natriummalonat* konnte nach erwähnter Methode das Anhydrid gleichfalls nicht erhalten werden. *Neutrales Natriummalonat* bildet zerfließliche Krystalle der Formel  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Na})_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; ein *saures Silbermalonat* ließe sich aus dem entsprechenden Natriumsalze nicht darstellen. Auch die *Chloride* der *Malonsäure* und der *Aethylmalonsäure* bilden sich nicht beim Arbeiten nach den üblichen Methoden. Dagegen wurde *Cyanacetylchlorid* als farbloses Oel ausgefällt, wenn das Reactionsproduct von Fünffach-Chlorphosphor auf Cyanessigsäure mit Schwefelkohlenstoff versetzt wurde. Es geht allmählich in eine dunkelgefärbte Masse über, welche sich in Aether und Schwefelkohlenstoff mit Hinterlassung eines rothen Körpers löst.

C. O. Cech (2) erhielt eine *Substanz* von der Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2$  als Er in geschmolzenen *Harnstoff* (10 g) kleine Portionen von *Trichlormilchsäure* eintrug; sobald die Schmelze in kaltem Wasser sich nicht mehr löst, ist die Reaction beendet. Wenn man stark erhitzt, entstehen andere Producte; oft verkohlt die Masse vollständig. Die weiße, erdartige Schmelze wird mit Alkohol und Wasser gewaschen und das rückbleibende Pulver mehrmals aus heißem Wasser umkrystallirt. Die so erhaltenen langen Nadeln besitzen obige Zusammensetzung; sie verkohlen bei  $203^\circ$ .

Nach Versuchen von C. Böttiger (3) ist der gelbe *Acetylenharnstoff* keine besondere Verbindung, sondern mit noch unbekannter Substanz verunreinigter weißer *Acetylenharnstoff* (4). Durch Umkrystallisiren aus Säuren, durch Erhitzen ihrer wässrigen Lösung mit Bleisuperoxyd auf  $125^\circ$  oder mit Thierkohle wird die gelbe Verbindung in die weiße verwandelt. Durch Erhitzen von Acetylenharnstoff mit verdünnter Salz- oder Schwe-

(1) JB. f. 1867, 466; f. 1872, 388; vgl. auch Anschütz, JB. f. 1877, 567. — (2) Ber. 1878, 726. — (3) Ber. 1878, 1784. — (4) JB. f. 1877, 340.



felsäure auf 125° wird derselbe in Kohlensäure, Ammoniak, Harnstoff und eine andere stickstoffhaltige Substanz zersetzt. Kaliumpermanganat oxydirt den Acetylenharnstoff in schwach ammoniakalischer heißer Lösung zu Kohlensäure und Ammoniak. Durch Barythydrat spaltet sich Acetylenharnstoff wesentlich in Kohlensäure und Ammoniak; in nur geringer Menge entsteht Oxalsäure. Auch nach Schiff's Methode (1) erhielt Böttinger die gelb gefärbte Verbindung. — Bei der Darstellung von Glyoxal nach Lubavin (2) bildete sich *Glyoxylsäure*, wenn die Oxydation erst beim Eindampfen der Oxydationsflüssigkeit stattfand. Diese Säure liefs sich auch in den Mutterlauge des gelben Acetylenharnstoffs nachweisen. Die verunreinigende Substanz des letzteren besteht überdies nicht aus Allantoin.

Nach S. M. Losanitsch (3) erhält man aus *Tetranitrodiphenylharnstoff* (4) beim Uebergießen und nachherigem Kochen mit *alkoholischer Kalilauge* eine erst rothe, dann grün werdende Kaliumverbindung, welcher die Formel  $\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{NKC}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2 \\ \text{NKC}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2 \end{Bmatrix}$  zukommt. *Kaliumtetranitrodiphenylharnstoff* verwandelt sich in Berührung mit Wasser in einen rothen, beim Kochen damit in einen gelben Niederschlag; der letztere besteht aus *Dinitramin* (5). In ähnlicher Weise zersetzt sich die Kaliumverbindung in alkoholischer Lösung. Auch Säuren wirken ähnlich auf sie; doch wird in letzterem Falle die Hauptmenge der Verbindung in Tetranitrodiphenylharnstoff zurückverwandelt. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes erfolgt eine explosionsartige Zersetzung unter Bildung von Blausäure und Ausscheidung von Kohle. — Auch mit anderen Basen vereinigt sich der Tetranitrodiphenylharnstoff; doch sind diese Verbindungen höchst unbeständig. Die gelben Nadeln des *Calciumsalzes* zerfallen, sobald sie von der Mutterlauge getrennt werden, und das rothe *Ammoniumsalz* dissociirt beim Verdunsten seiner Lösung. Wässrige Kalilauge

(1) JB. f. 1877, 848. — (2) JB. f. 1875, 477. — (3) Ber. 1878, 1589. — (4) JB. f. 1877, 847. — (5) JB. f. 1870, 522.

wirkt auf den Harnstoff überdies anders wie alkoholische. Der *Tetranitrodiphenylharnstoff* wird zweckmäßig aus *Diphenylguanidin* oder *Carbanilid* durch Erhitzen mit concentrirter *Salpetersäure* dargestellt. Hierbei bildet sich auch etwas *Pikrinsäure* und ein gelber, bei  $204^{\circ}$  schmelzender Körper, der sich in den letzten Mutterlaugen findet, in kugelförmig gruppirten Nadeln krystallisirt und welcher mit dem Tetranitrodiphenylharnstoff isomer zu sein scheint. — Der weiße Körper, welcher aus *Phenylsenföl* und *Glycerin* durch Kalilauge erhalten wurde (1), erwies sich als *Thiocarbamilid*.

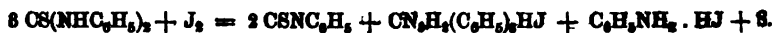
A. Bernthsen und H. Klinger (2) wiesen nach, daß die Verbindungen von *Jodalkylen* und *Thioharnstoff* (3) ganz den Charakter von *Sulfenverbindungen* besitzen und daß dieselben Jodide starker Basen sind. — *Jodmethylthioharnstoff* bildet bei  $177^{\circ}$  schmelzende Prismen, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Beim Schütteln der wässerigen Lösung mit Chlor-silber wird das Jod durch Chlor substituiert; das *Chloroplatinat* bildet kleine verwachsene Prismen von der Zusammensetzung  $(\text{CSN}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (4). Es verwittert schon an der Luft und verliert bei  $110^{\circ}$  sein Krystallwasser vollständig. Beim Eintragen von Silberoxyd in die wässerige Lösung des Jodids bildet sich Jodsilber und eine starke Base, welche indessen nicht isolirt wurde und aus deren Lösung das oben beschriebene Chloroplatinat erhalten werden konnte. Die Lösung der Base, welche mit Metallsalzen charakteristische Niederschläge giebt, hinterläßt beim freiwilligen Verdunsten Krystalle, welche nach einiger Zeit basische Reaction nicht mehr zeigen. Beim Schütteln des in Wasser gelösten Jodmethylthioharnstoff mit Quecksilberoxyd bilden sich *Cyanamid* resp. *Dicyandiamid* und eine gelbe flockige Substanz, die beim Erhitzen in Quecksilberjodid und Schwefelmethyl sich spaltet. — Der isomere *jodwasserstoffsäure Methylthioharnstoff*  $\text{CSNH}_2 \cdot \text{NHCH}_3 \cdot \text{HJ}$  ist eine großblättrig krystallisirende

(1) JB. f. 1877, 836. — (2) Ber. 1878, 492. — (3) JB. f. 1875, 718, 719.

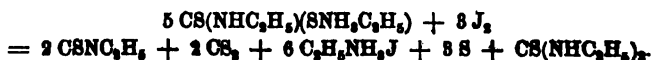
— (4) Neben dieser Verbindung scheinen auch källichere Chloroplatinate zu entstehen.

Verbindung, welche schon unter  $100^{\circ}$  schmilzt und aus der ein in centrisch gruppirten, gebogenen und verästelten Nadeln krystallisirendes *Chloroplatinat* gewonnen werden kann. Er giebt auf Zusatz von Silbernitrat eine Fällung von Jodsilber und einer *Silberverbindung* des *Methylthioharnstoff*; aus der Lösung der isomeren Substanz scheidet sich bei gleicher Behandlung nur Jodsilber ab. Durch Silberoxyd wird das Methylthioharnstoffjodid unter Bildung von *Methyloyanamid* sofort entschwefelt. — Ein dem Jodmethylthioharnstoff ganz analoges Verhalten zeigt der *Jodäthylthioharnstoff*; nur dafs aus diesem auch unter dem Einflufs von Silberoxyd sich sehr leicht Cyanamid bildet. — Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzen sich diese Additionsproducte unter Bildung von Blausäure und noch nicht untersuchten theils amorphen, theils krystallisirenden Substanzen, von denen letztere in erstere durch Erhitzen überzugehen scheinen.

Nach W. Rudneff (1) entsteht bei Einwirkung von *Jod* auf *Diphenylthioharnstoff* auch *Anilinjodhydrat*, und der Verlauf dieser Reaction ist nach Ihm wie folgt auszudrücken :



Führt man die Reaction in weingeistiger Lösung aus, so ist die Ausbeute an Senföl nicht gröfser wie 16 Proc.; arbeitet man mit Benzollösung, so steigt die Ausbeute auf 60 Proc. — Bei Einwirkung von *Jod* auf *äthylthiocarbaminsaures Aethylamin* bilden sich aufser *Senföl* und Aethylaminjodhydrat auch Schwefel, Schwefelkohlenstoff und *Diäthylthioharnstoff*. Der bei dieser Reaction freiwerdende Jodwasserstoff bildet mit thiocarbaminsaurem Salze Schwefelkohlenstoff; die ganze Reaction ist durch folgende Gleichung auszudrücken :



Bei Einwirkung von *Jod* auf *Diäthylthioharnstoff* entstehen Schwefel und Jodwasserstoff; es wird jedoch kein Aethylsenföl erhalten.

(1) Ber. 1878, 977 (Corresp.).

G. Magatti (1) erhielt durch Ueberleiten von Schwefelsäureanhydrid über *Phenylsenföl* unter Bildung von schwefliger Säure einen Körper von der Formel  $C_7H_5NS_2O_3$ , der aus Benzol in bei 180 bis 183° schmelzenden Krystallen anschiesst. Derselbe ist in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig nicht, löslich dagegen in siedendem Benzol, Chloroform und Nitrobenzol. Mittelst Wasser bei 100° unter Druck spaltet er sich in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Sulfanilsäure, wonach dem Körper die wahrscheinliche Constitution  $C_6H_5 \begin{matrix} \text{NH-C=S} \\ \text{SO}_2 \text{---} \text{O} \end{matrix}$  zukommt.

B. Rathke (2) fand, dass wahrscheinlich *Biguanid*  $NH_2C(NH)_2C(NH)(NH_2)$  neben *Thiodicyandiamin* sich bildet bei Einwirkung von Sulfocarbonylchlorid oder Fünffach-Chlorphosphor auf Schwefelharnstoff (vgl. S. 345). Wird das Filtrat von oxalsaurem Thiodicyandiamin mit Ammoniak und Kupfersulfat versetzt, gekocht und vom niederfallenden Schwefelkupfer getrennt, so krystallisirt, oft erst nach längerer Zeit, das Sulfat einer kupferhaltigen Base aus, welchem durch Natron die Säure entzogen werden kann. Aus heisser Natronlauge, in welcher sie sich mit tief amaranthrother Farbe löst, krystallisirt die Base in rothen quadratischen Blättchen, die wahrscheinlich die Zusammensetzung  $C_4N_{10}H_{12}Cu + 2H_2O$  haben. In Säuren löst sich die Verbindung mit blauer Farbe; durch Kochen dieser Lösungen mit Ammoniak oder Kupferoxyd entstehen die rosenrothen *Salze* der kupferhaltigen Base, von denen das *Chlorid* sich leichter löst wie das *Sulfat*. Diese Salze reagiren neutral, die Base stark alkalisch. Schon bei 100° zersetzt sich die Base zum Theil; das Sulfat wird durch Natronlauge unter Entwicklung von Ammoniak angegriffen.

Nach P. Schwebel (3) verläuft die Einwirkung des *Harnstoffs* auf *Tolylglycocoll* nicht so einfach wie die auf *Phenylglycocoll* (4); es bilden sich neben Toluidin *Tolythydantoinsäure*

(1) Ber. 1878, 2267. — (2) Ber. 1878, 967. — (3) Ber. 1878, 1128. —

(4) JB. f. 1877, 860.

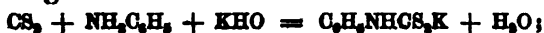
$\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_7\text{H}_7) \end{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  Tolylydantoin und ein Monotolyharnstoff, welcher verschieden von dem durch Sell (1) dargestellten ist. Schwebel giebt als beste die folgende Methode an. Aequivalente Mengen der beiden Reagentien werden zusammen geschmolzen, wobei sich Ammoniak entwickelt und Toluidin und Wasser überdestilliren; die Schmelze wird mit heissem Alkohol ausgezogen; hierbei bleibt zum Theil Tolylydantoin ungelöst, zum Theil löst es sich, scheidet sich aber sehr schnell wieder aus. Es krystallisirt in feinen weissen Nadeln, schmilzt bei  $210^\circ$ , ist in kaltem und siedendem Alkohol etwas löslich, in kaltem Wasser geradezu unlöslich und wird weder von Säuren noch von Alkalien angegriffen. Ihm beigemischt ist ein in siedendem Wasser unlöslicher Körper, der sich aus Alkohol umkrystallisiren läßt und starke weisse Nadeln bildet, welche bei  $174^\circ$  schmelzen und sich gegen Säuren und Alkalien indifferent verhalten. — Aus der alkoholischen Lösung der Schmelze scheidet sich bei allmählicher Concentration und schliesslich auf Zusatz von Salzsäure ein Gemenge von Tolylydantoinssäure und Tolylyharnstoff ab, von denen nur die erstere in Ammoniak sich löst. Tolylydantoinssäure wird durch Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure als weisses Pulver erhalten, welches, bei fortgesetztem Kochen, in Alkohol sich löst und beim Erkalten in mikroskopischen Nadeln sich wieder abscheidet. Sie zersetzt sich oberhalb  $200^\circ$ . Ihr Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, dessen ammoniakalische Lösung beim Kochen einen prachtvollen Silberspiegel liefert. — Der Monotolyharnstoff krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden Nadelchen, die sich in Wasser nicht lösen, von Säuren und Alkalien nicht angegriffen werden und die gegen  $200^\circ$  sich zersetzen.

J. Guareschi (2) studirte die Einwirkung von Kaliumpermanganat (welches stets in verdünnter Lösung angewandt wurde) auf verschiedene schwefelhaltige organische Substanzen.

(1) JB. f. 1862, 426. — (2) Ber. 1878, 1888 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 8, 240; Sitzungsberichte der Reale Accademia dei Lincei, April 1878.

*Carbothialdin* (1) (in 2 procentiger Lösung) wurde in Schwefelsäure, Blausäure, Kohlensäure und Essigsäure verwandelt. Aus *Thioharnstoff*, *Oxysulfobenzid*, *Diphenylthioharnstoff* wurde die theoretische Menge Schwefelsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten. *Taurin* dagegen wird nur schwierig angegriffen und sein Schwefel unvollständig oxydirt. — Eine mit *Eisenchlorid* versetzte Lösung von *Carbothialdin* bildet Eisensulfocyanat; aus einer salzs. Carbothialdinlösung scheidet sich nach Zusatz von Eisenchlorid die von Zeise als *Hydrantotin* beschriebene Verbindung  $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{S}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$  ab (2). Hiernach giebt Guareschi dem Carbothialdin die folgende Constitutionsformel:  $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{N}(\text{CHCH}_3)_2$ ; Er betrachtet es also als *Diäthylidenammoniumthiocarbamat* (3).

B. Rathke (4) erhielt *phenylthiocarbamins. Kalium* nach der Gleichung:



Er vermuthet, daß der bei dieser Reaction, welche überdies immer das saure Kaliumsalz  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}_2\text{K} + \text{C}_7\text{H}_7\text{NS}_2$  liefert, zuerst auftretende *Diphenylthioharnstoff* in folgender Weise umgewandelt werde:



Am bequemsten stellt man das saure Salz dar durch 3 bis 4 stündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung gleicher Moleküle *Anilins* und *xanthogens. Kalis*; beim Erkalten scheidet sich zuerst *Diphenylthioharnstoff*, dann das saure Kaliumsalz aus, während ein Thiocarbamat in Lösung bleibt. Das saure Kaliumsalz aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt, bildet goldgelbe monoklinische durchsichtige Krystalle, die beim Zerpressen und Abdrücken ein weißes Pulver liefern, welches bei circa 30° sich wieder gelblich färbt. Bei 60 bis 70° schmelzen die Krystalle im Krystallwasser; bei gewöhnlicher Temperatur sind sie in weniger als einem Theile Wasser löslich. Beim Erhitzen zersetzt sich die Lösung unter Bildung von *Diphenylthioharnstoff*.

(1) JB. f. 1873, 463 u. 774. — (2) Berzelius' JB. f. 1844, 51 bis 54. —

(3) Vgl. Mulder, JB. f. 1868, 651. — (4) Ber. 1873, 988.

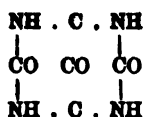
und *Phenylsenföl*. Beim Liegen an der Luft verfällt das Salz in Phenylsenföl und unterschwefels. Kalium, gleichzeitig bildet sich wenig Diphenylthioharnstoff. Durch Salze von Schwermetallen wird das Kaliumsalz unter Bildung von Senföl und Schwefelmetall zersetzt. Kupfervitriol veranlaßt in der Kälte einen schwarzen Niederschlag, der sich allmählich gelb färbt und beim Kochen unter Zersetzung sich wieder schwärzt. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes entstehen Wasser und Diphenylthioharnstoff; durch Säuren wird das Salz in Anilin und Schwefelkohlenstoff zerlegt. — Die Lösung des Kaliumsalzes nimmt große Mengen von Anilin auf; beim Erwärmen entwickelt sich aus dieser Lösung Schwefelwasserstoff und scheidet sich Diphenylthioharnstoff ab. Anilin- resp. Ammoniaksalze zersetzen das gelöste Kaliumsalz in der Wärme in Diphenylthioharnstoff, Anilin, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff resp. Diphenylthioharnstoff, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Schwefelammonium.

M. Nencki (1) macht auf die Identität von *Carbaminsulfoessigsäure* (2) und *Carbaminthioglycolsäure* (3) aufmerksam. Nencki constatirt nochmals die Bildung von Cyansäure beim Erhitzen der Carbaminthioglycolsäure, dagegen konnte Er die Entstehung von *Senfölessigsäure* bei dieser Operation nicht wahrnehmen. Seine Angabe über den Schmelzpunkt der Carbaminsulfoessigsäure hält Nencki aufrecht.

#### Harnsäure und Abkömmlinge.

Auf Bemerkungen von H. Hill (4) und R. Fittig (5) zu einer Prioritätsreclamation Willgerodt's (4) bezüglich der Aufstellung der *Harnsäureformel*:

(1) J. pr. Chem. [2] 18, 69. — (2) JB. f. 1877, 690. — (3) JB. f. 1877, 681. — (4) Ber. 1878, 1870. — (5) Ber. 1878, 1792.



mufs verwiesen werden.

P. Main (1) giebt der *Harnsäure* die Formel  $\text{CH}(\text{OH})(\text{NH}.\text{CN})_2$ ; ihre Derivate fafst Er als *Cyamide* der *Tarttronsäure*, *Malonsäure*, *Moscowalsäure* u. s. w. auf; der betreffenden Betrachtungen wegen mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

E. Grimaux (2) erhielt *Alloxantin*, als Er ein Gemenge von *Harnstoff* und *Malonsäure* mit *Phosphoroxchlorid* erhitzte, die in Wasser schwer löslichen braunen Reactionsproducte in Salpetersäure löste und Schwefelwasserstoff in diese Lösung leitete, bis dieselbe auf Zusatz von Barytwasser einen violetten Niederschlag gab. Die filtrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten im Vacuum Alloxantin. Aehnlich wie Malonsäure verhalten sich *Malonate* und *Oxymalonsäure*.

O. Landgrebe (3) erhielt bei der *Oxydation* von *Ditolylparabensäure*  $\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_2\text{O} \\ \text{CO} \end{array} \right\} \text{O}$  (1 Thl.) mit Kaliumpermanganat

(2,15 Thl. in 1 procentiger Lösung) *Parabandilbenzoesäures Kalium*  $\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{K})_2 \\ \text{C}_2\text{O} \\ \text{CO} \end{array} \right\} \text{O}$  in farblosen irrisirenden Blättchen,

welche in Wasser und heissem Alkohol löslich sind. Das *Baryum*-, *Calcium*-, *Blei*- und *Silbsalz*  $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_7\text{Ag}_2$  sind weisse, krystallinische Niederschläge; das *Kupfersalz* ist grün, das *Eisensalz* gelb, beide gleichfalls schwer löslich und krystallinisch. Aus dem Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoff eine in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 158 bis 159° krystallisirende Substanz erhalten, welche die Eigenschaften einer Säure, aber nicht die erwartete Zusammensetzung besitzt.

(1) Chem. News 23, 250. — (2) Compt. rend. 27, 752. — (3) Ber. 1873, 978.

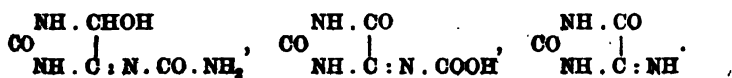


J. Ponomareff (1) erhielt mittelst Schwefelsäure aus allantoin. Kalium freie *Allantoinsäure* in Form mikroskopischer Nadeln. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in Harnstoff und *Allantursäure*, welche identisch mit der aus Uroxansäure (2), verschieden von der aus Oxansäure (3) entstehenden Säure ist. Die *Salze* der Allantoinsäure werden durch Essigsäure nicht zersetzt; Ponomareff stellte die folgenden dar:  $C_4H_7N_4O_4Na + H_2O$ ,  $C_4H_7N_4(NH_4)_2$ ,  $(C_4H_7N_4O_4)_2Ba + 2H_2O$ ,  $(C_4H_7N_4O_4)_2Pb + H_2O$ ,  $C_4H_7N_4O_4Ag$ . *Allantoxansäure* ist eine zweibasische Säure; sowohl die neutralen, als auch die sauren *Salze* krystallisiren, entgegen van Embden's Angaben, gut (4). Die neutralen Salze der Alkalien und alkalischen Erden entstehen nur aus den sauren Salzen und werden durch Essigsäure sehr leicht in diese zurückverwandelt; beim Kochen mit Essigsäure zersetzen sich die sauren Salze unter Abgabe von Kohlensäure. Folgende *Salze* sind untersucht worden:  $C_4H_2N_4O_4K_2 + H_2O$ ,  $C_4H_2N_4O_4(NH_4)_2$ ,  $C_4HN_4O_4(NH_4)_2$ ,  $(C_4H_2N_4O_4)_2Ba + 6H_2O$ ,  $C_4HN_4O_4Ba + 2H_2O$ ,  $(C_4H_2N_4O_4)_2Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$ ,  $C_4HN_4O_4Pb$ ,  $C_4H_2N_4O_4Ag$  und  $C_4HN_4O_4Ag_2$ . Der saure *Aethyläther* ist eine dicke nicht krystallisirende honigartige Masse, die beim Erhitzen mit Wasser unter Kohlensäureabspaltung zersetzt wird. Aus *saurem allantoxans. Kali* bildet sich beim Kochen mit Wasser *Allantoxaidin*  $C_3N_2H_2O_2$  unter Kohlensäureentwicklung. Am bequemsten wird dasselbe aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff erhalten. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen Prismen oder Tafeln, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Beim Erhitzen zersetzt sich Allantoxaidin unter Bildung von Cyan- und Blausäure, von Ammoniak und einem anderen, sublimirenden Körper. Von kaltem Wasser und von Weingeist wird Allantoxaidin wenig, von Aether gar nicht aufgenommen. Die wässrige Lösung hat die Eigenschaften einer Säure; beim Neutralisiren mit Alkalien oder Erden bilden

(1) Ber. 1878, 2155 (Corresp.). — (2) JB. f. 1876, 771. — (3) JB. f. 1875, 727. — (4) JB. f. 1878, 752.

nich aus ihr *Biuret* und *Ameisensäure*. *Alkalisches* des Allantoxaidins werden durch Lösen desselben in Alkalien und Versetzen der Lösung mit Alkohol als krystallinische Pulver erhalten. Das *Kaliumsalz* hat die Zusammensetzung  $C_4N_2H_2O_2K$ , das *Silbersalz*  $C_4N_2H_2O_2Ag$ . Auch beim Erhitzen mit Säuren oder mit Wasser wird Allantoxaidin in Biuret und Ameisensäure zerlegt. Durch *Reduction des allantoxans. Kalis* durch Natriumamalgam oder Zinkstaub erhielt Ponomareff *Hydroxanzäure*  $C_2H_{10}N_2O_7$ . Diese Säure ist in Wasser schwer löslich; beim Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure erleidet sie keine Veränderung; beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $150^\circ$  spaltet sie sich in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak. Sie ist eine ziemlich starke zweibasische Säure, welche die Kohlensäure und die Essigsäure aus deren Salzen verdrängt. *Saure Salze* konnten nicht erhalten werden, die *neutralen Salze*:

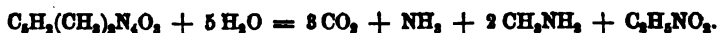
$C_2H_2N_2O_7K_2$ ,  $C_2H_2N_2O_7Na_2$ ,  $C_2H_2N_2O_7(NH_4)_2$ ,  $C_2H_2N_2O_7Mg + 4H_2O$ ,  
 $C_2H_2N_2O_7Ba + 2H_2O$ ,  $C_2H_2N_2O_7Pb + 1\frac{1}{2}H_2O$  und  $C_2H_2N_2O_7Ag_2 + 3H_2O$   
 sind ziemlich beständig. Durch Brom und Wasser wird Hydroxanzäure beim Erhitzen zu Kohlenoxyden und Biuret oxydirt; Kaliumpermanganat führt dieselbe in alkalischer Lösung in *Allantoxanzäure* über. Ponomareff giebt dem Allantoin, der Allantoxanzäure und dem Allantoxaidin die Formeln:



Nach C. Mabery und H. Hill (1) bildet die *Dimethylharnsäure* kleine schiefe Prismen, die bei  $100^\circ$  ein Molekül Krystallwasser verlieren. Aus heißen gesättigten Lösungen scheidet sich die Säure wie es scheint wasserfrei ab. Die Säure schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlung und theilweiser Sublimation; sie löst sich in 200 Thl. kochenden und 800 Thl. kalten Wassers. In Eisessig, Alkohol und Aether löst sie sich wenig, von concentrirter Schwefelsäure und Salz-

(1) Ber. 1876, 1829.

säure wird sie, ohne Veränderung zu erleiden, leicht aufgenommen. Ihr *Bleisalz* erhält man beim Erhitzen auf  $165^{\circ}$  von harns. Blei mit überschüssigem Jodmethyl, welches mit dem gleichem Gewichte Aether verdünnt ist. Nach 15 bis 20 Stunden ist die Reaction beendet. Um die Bildung von Monomethylharnsäure zu verhindern, benutzt man zur Darstellung des Bleisalzes ein harns. Kalium, welches etwas überschüssiges Kalihydrat enthält. *Dimethylharns. Kalium*  $K_2C_5(CH_3)_2N_4O_3 \cdot 4H_2O$  krystallisirt in atlasglänzenden Nadeln, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Das *Natronsals* krystallisirt mit  $4\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, das *Barytsals* mit 3 Mol. Das letztere Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich. *Saure Salze*, z. B. :  $NaC_5H(CH_3)_2N_4O_3 \cdot 2H_2O$ ,  $K_2C_5H(CH_3)_2N_4O_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ ,  $Ba[C_5H(CH_3)_2N_4O_3]_2 \cdot 8H_2O$ , werden durch Neutralisation der Säure mit Carbonaten und Versetzen der Lösung mit Alkohol erhalten. Beim Erhitzen auf  $170^{\circ}$  mit concentrirter Salzsäure spaltet sich Dimethylharnsäure in Kohlensäure, *Methylamin*, Ammoniak und *Glycocoll* nach der Gleichung :



Mabery und Hill halten es hiernach für wahrscheinlich, daß die Harnsäure viermal die Gruppe NH enthalte.

H. B. Hill (1) hat das *Pyrooxanthin* (2) eingehender untersucht. Nach Hill besitzt diese Substanz die Formel  $C_{15}H_{12}O_8$ , sie krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen, glänzend-orangegelben Nadeln mit bläulichem Schimmer, aus Benzol in rothgelben monoklinen Prismen, aus Eisessig in platten, sternförmig gruppirten Nadeln. In der zehnfachen Menge Schwefelkohlenstoff suspendirt und mit  $3\frac{1}{2}$  Thl. Brom, die in ebensoviel Schwefelkohlenstoff gelöst sind, behandelt, giebt *Pyrooxanthin* unter Entwicklung von Bromwasserstoff *Dibrompyrooxanthinstrebromid*, dessen Ausscheidung in 24 Stunden vollendet ist. Dasselbe bildet glänzendweiße trikline Nadeln, welche schon unter

(1) Ber. 1878, 456. — (2) Ann. Chem. Pharm. 221, 148; Gmelin's Handbuch 7, 156; vgl. auch Ber. 1877, 987.

100° unter Schwärzung und Bromwasserstoffabgabe sich zersetzen. Es ist in Aether, Schwefelkohlenstoff, kaltem Chloroform und Benzol schwer löslich; von heißem Benzol wird es leicht aufgenommen; von kochendem Alkohol oder Eisessig und von heißer concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt. Bromdämpfe wirken auf dieses Bromid unter Entstehung neuer Substanzen. Erhitzt man das Tetrabromid mit Alkohol und Zinkstaub oder feingepulvertem Antimon, so bilden sich feine hochgelbe Nadeln von *Dibrompyroxanthin*  $C_{15}H_{10}Br_2O_2$ , die dem monoklinen System angehören, welche bei langsamem Erhitzen unter Schwärzung sich zersetzen, bei schnellem zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen, und die in Benzol, Eisessig, Chloroform und heißem Alkohol sich leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff sich etwas schwerer lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst Dibrompyroxanthin ohne es zu verändern mit blauer Farbe. Durch Brom wird es, in Schwefelkohlenstoff gelöst, wieder in das Tetrabromid übergeführt. Aus letzterem entsteht es auch beim Erwärmen mit wenig wasserhaltigem Phenol; auf Zusatz von Alkohol scheidet es sich aus der tiefrothen Lösung aus. Dibrompyroxanthin direct aus Pyroxanthin zu erhalten, gelang nicht. In wässriger Lösung wird Pyroxanthin von Brom unter Bildung einer amorphen gelblichen Substanz angegriffen; bei 100° wird Pyroxanthin von Bromwasser unter Entstehung von Kohlensäure, Bromoform und Oxalsäure vollständig zerstört. Beim Kochen von *Pyroxanthin* mit Zinkstaub und Eisessig, welcher durch Alkohol etwas verdünnt ist, geht Pyroxanthin in Lösung, aus letzterer fällt auf Zusatz von Wasser ein voluminöses, weißes, beim Reiben elektrisch werdendes Pulver. In feuchtem Zustand färbt sich dasselbe an der Luft schwach gelb; es durch Oxydation in Pyroxanthin zurückzuverwandeln, ist nicht gelungen; diese Substanz scheint aus *Hydroxyproanthin* zu bestehen.

Nach G. Salomon (1) gelingt es, durch Einwirkung von *Pankreasferment* auf reines *Blutfibrin Hypoxanthin* und wahr-

(1) Ber. 1878, 574.

scheinlich auch *Xanthin* darzustellen. Das Pankreasferment wurde durch mehrmals wiederholtes Extrahiren von fein verriebener Pankreassubstanz mit Alkohol und Abpressen des Rückstandes erhalten. Der Verdauungsversuch wurde bei schwach alkalischer Reaction und mit nur geringen Fermentmengen angestellt. Nach 24 Stunden wird das Gemisch von ungelöstem Fibrin abgewise, angesäuert, aufgeköcht, filtrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahirt, der Auszug verdunstet, mit Wasser aufgenommen, mit Ammoniak und nach dem Filtriren mit Silbernitrat versetzt. Der jetzt entstehende grauweiße, in Ammoniak unlösliche Niederschlag wird in heißer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,1 gelöst; beim Erkalten fallen salpeters. Silber und Hypoxanthin aus, in Lösung bleibt wahrscheinlich Xanthin. Auch als Product einfacher Fäulniß wurde Hypoxanthin mehrmals gefunden; mäßige Grade der Fäulniß sind für seine Bildung günstiger als fortgeschrittene Putrescenz.

#### Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Eltekoft (1) erhielt ein Gemenge der Kohlenwasserstoffe  $C_6H_{12}$  und  $C_7H_{14}$ , als Er molekulare Mengen von *Amylen* und Methyljodid mit wenig überschüssigem wasserfreiem Bleioxyd auf 210 bis 215° 7 bis 8 Stunden lang erhitzte. Durch Behandlung mit Brom ließ sich daraus mit Leichtigkeit ein bei 139 bis 140° schmelzender, unter theilweiser Zersetzung flüchtiger Körper  $C_6H_{12}Br_2$  gewinnen, während verdünnte Schwefelsäure (2 Vol.  $H_2SO_4$ , 1 Vol. Wasser), die das Kohlenwasserstoffgemenge leicht auflöste, daraus eine Verbindung  $2(C_7H_{16}O)$ ,  $H_2O$  bildete, welche aus der schwefelsauren Lösung durch Wasser fällbar war und sich ihrer Zusammensetzung nach als das *Hydrat* des *Pentamethyläthols* (2) erwies. Auch Chlorwasserstoffsäure wirkte

(1) Ber. 1878, 412 (Corresp.); Bull. soc. chim. [3] 29, 369 (Corresp.). —  
(2) A. Butlerow, JB. f. 1875, 285.

auf das Kohlenwasserstoffgemenge ein. — Ähnliche Arbeiten, welche wie die eben berührten die *Synthese ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Olefine)* bezweckten, sind auch von Julie Lermontoff (1) ausgeführt.

Derselbe (2) hat gefunden, daß aus Alkoholjodiden, -bromiden und -chloriden durch Erhitzen mit Bleioxyd auf 220 bis 225° ebenfalls ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen. *Isobutyljodid* zersetzt sich dabei völlig nach der Gleichung  $C_4H_9J = C_4H_8 + HJ$ ; *Isoamyljodid* giebt Amylen, Aethyljodid *Aethylen*.

S. Cloëz (3) erhielt durch Einwirkung von Wasser auf *Manganen* neben Wasserstoff dieselben *Kohlenwasserstoffe*, die aus Spiegeleisen durch verdünnte Säuren entstehen (4). Auf eine Eisensorte, welches 38,2 Proc. Mangan und 56,5 Proc. Eisen enthielt, wirkte das Wasser erst bei einer Temperatur von über 300°, auf zwei andere Sorten, welche 85,4 resp. 81,8 Proc. Mangan und 5,7 resp. 9,5 Proc. Eisen enthielten, wirkte es schon bei 100°.

J. Coquillion (5) hat Seine (6) Studien über die Zersetzung der *Kohlenwasserstoffe* durch glühenden Palladiumdraht fortgesetzt und auch das Verhalten derselben gegen Platindraht untersucht. Während die trockenen Gase Wasserstoff und Abscheidung von Kohle geben, bilden die *feuchten* Gase mit glühendem Palladiumdraht zusammengebracht Kohlenoxyd und Wasserstoff. Ist Sauerstoff zugegen, so wird natürlich auch daneben Kohlensäure gebildet. *Aethan* wird hierbei leichter als *Aethylen* zerlegt, *Acetylen* hingegen leichter als *Aethan*. — Platindraht läßt sich nur bei gewisser Verdünnung statt Palladiumdraht anwenden, da schon bei einem 7procentigem Kohlenwasserstoff Explosion eintritt. Dieses Verhalten der Drähte benutzt Coquillion zur Construction eines tragbaren *Gasmefssapparats* (gascoumètre).

(1) Ber. 1875, 413 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 22, 370 (Corresp.). —

(2) Ber. 1878, 414 (Corresp.). — (3) Compt. rend. 86, 1248. — (4) JB. f. 1877, 361. — (5) Compt. rend. 86, 1197; 87, 796. — (6) JB. f. 1877, 361.

Ausgehend von der Ansicht, daß bei der Abspaltung der Wasserstoffsäuren bei der Bildung von *Kohlenwasserstoffen* aus Halogenverbindungen immer das Halogen von einem Kohlenstoff geht, der demjenigen benachbart ist, wovon der Wasserstoff abgeht (nicht also Halogen und Wasserstoff von demselben Kohlenstoff) — hat Eilcock (1) das bei  $51^{\circ}$  siedende *Valerylen* näher studirt, welches aus dem *Methyläthyläthylbromür* (2) sich bildet und den in Schwefelsäure unlöslichen Antheil des künstlichen Valerylens ausmacht. Es geht durch Oxydation mit Chromsäuremischung in Propionsäure und Essigsäure über und besitzt daher die Constitution  $C_3H_5-C\equiv C-CH_3$ .

Nach W. Kelbe (3) entsteht aus dem sogenannten *Harzöl* (4) durch Erhitzen mit Schwefel auf  $200^{\circ}$  unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein *Kohlenwasserstoff*, der in weißen perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, bei  $94$  bis  $95^{\circ}$  schmilzt und bei der Destillation in einen bei  $86^{\circ}$  schmelzenden Körper mit 91,5 Proc. C und 8,5 Proc. H übergeht. Letzterer krystallisirt in Nadeln. Die bei  $94^{\circ}$  schmelzende Substanz läßt sich auch aus Harzöl und Phosphorpentachlorid erhalten.

V. Merz und W. Weith (5) untersuchten eine ganze Reihe von *Kohlenwasserstoffen der Fettreihe* in ihrem Verhalten gegen eine erschöpfende Bromirung. *Jodmethyl*, welches zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, sodann auf  $80^{\circ}$  und endlich bis  $200^{\circ}$  bei jeweiliger Steigerung um  $20^{\circ}$ , im Ganzen 50 Stunden, mit überschüssigem Brom in Berührung kam, wird in *Perbrommethan (Tetrabromkohlenstoff)* (6) verwandelt. Letzteres verflüchtigt sich leicht an der Luft und giebt mit Anilin und alkoholischem Kali einen dem Isocyanür gleichenden Geruch. Destillirt man dasselbe bei starkem Feuer, so condensirt es sich zu Tetrabromäthylen und leitet man die Dämpfe durch ein rothglühendes Rohr, so lagert sich an der erhitzten Stelle neben viel Kohle *Perbrombenzol* (7) an. Letzteres bildet sich auch

(1) Bull. soc. chim. [3] 22, 210 (Corresp.). — (2) Vgl. JB. f. 1877, 365. — (3) Ber. 1878, 2174. — (4) JB. f. 1878, 1094. — (5) Ber. 1878, 2325 u. 2344. — (6) Bolas und Groves, JB. f. 1870, 290 und JB. f. 1871, 278. — (7) Vgl. Gieseler, JB. f. 1876, 369.

aus dem Perbrommethan durch Erhitzen im verschlossenen Rohr auf  $350^{\circ}$  oder höher während etwa 100 Stunden. — *Jodäthyl* liefert nach dem allmählichen Erhitzen auf  $250^{\circ}$  mit Brom *Hexabromäthan* neben *Tetrabromäthyl*en ( $53^{\circ}$  Schmelzpunkt) (1). — *Äthylbromid* verwandelt sich bei  $210^{\circ}$  mit Brom in *Pentabrompropyl*en (2) und dieses mit jodhaltigem Brom gegen  $250^{\circ}$  unter starker Kohlebildung in Perbrommethan neben Perbromäthylen und Hexabromäthan. (Vorstehende Untersuchungen sind in Gemeinschaft mit Wahl und Eitzweiler durchgeführt.) — *Normales Jodbutyl* wird durch Brom zwischen  $160$  und  $260^{\circ}$  in Perbromäthylen gespalten, *Isobutylbromid* zwischen  $150$  und  $170^{\circ}$  während 70 Stunden in *Hexabromisobutan* ( $C_4H_4Br_6$ ) verwandelt; erhitzt man dieses mit neuen Mengen Brom auf  $320$  bis  $340^{\circ}$  während etwa 24 Stunden, so wird eine bei  $52$  bis  $53^{\circ}$  schmelzende Substanz von der Formel  $C_4H_4Br_6$  (*Hexabrombutyl*en) gebildet. — *Isocamylbromür* giebt mit jodhaltigem Brom keine glatten Resultate. — *Jodheptyl* geht zwischen  $130$  und  $175^{\circ}$  vollständig durch Brom in einen Körper  $C_6Br_6$  über, welcher durch weiteres Erhitzen bis  $220^{\circ}$  unter Verlust von Brom in *Perbrombenzol* sich umsetzt. Der Körper  $C_6Br_6$  krystallisirt aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff in langen dünnen, scheinbar rhombischen Prismen, die in Alkohol und Aether wenig, dagegen reichlich in heißem Benzol, Toluol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich sind. Bei  $200^{\circ}$  verwandeln sie sich in Perbrombenzol, ohne vorher dabei zu schmelzen. Durch sein Verhalten gegen rauchende Salpetersäure, mit Hilfe deren er bei  $180^{\circ}$  völlig oxydirt wird, kennzeichnet sich der Kohlenwasserstoff  $C_6Br_6$  eher als ein Fettkörper als ein Benzolderivat. Uebrigens bilden sich bei der in Rede stehenden Reaction als Zwischenproducte die Körper  $C_6H_4Br_6$  (bei  $130$  bis  $140^{\circ}$ ) und  $C_6H_2Br_6$  sowie  $C_6H_2Br_6$  (bei  $120$  bis  $130^{\circ}$ ). Der erstere löst sich, da er Rhomboeder bildet, von den Nadeln

(1) Vgl. Lennox, JB. f. 1861, 652; Völkel, Ann. Chem. Pharm. 41, 117; Fesselger, JB. f. 1847 u. 1848, 380. — (2) Vgl. Henry (Propargylpentabromür), JB. f. 1874, 844 und Oppenheim, JB. f. 1865, 492.



des Bromkohlenstoffs absondern; aus Benzol mehrfach umkrystallisiert, zeigt er anfangs den Schmelzpunkt  $184^{\circ}$ , beim Wiederschmelzen  $178^{\circ}$ . Die Körper  $C_6H_5Br$  und  $C_6H_4Br_2$  fanden sich in der bromhaltigen Lösung, aus welcher Perbrombenzol und  $C_6H_4Br_2$  sich abgeschieden hatten. Um sie daraus zu gewinnen, wurde diese mit Natronlauge versetzt, die abgeschiedene syrapartige Masse durch Behandeln mit Aether in ein braunes krystallinisches Pulver übergeführt und dieses aus heissem Ligroin umkrystallisiert. Zur weiteren Reinigung löst man dieses in heissem Benzol und versetzt bis zur beginnenden Trübung die Lösung mit Alkohol. Die letztere scheidet nach dem Erkalten und theilweisen Verdunsten neben concentrisch gruppirten großen lanzettförmigen weissen Nadeln in Drusen auf diesen sitzende grünlich durchscheinende Säulen mit zugespitzten Enden ab, während sich aus den letzten Mutterlängen hiervon der Körper  $C_6H_4Br_2$  (*Octobromhexylen*) absetzte. Die Säulen, welche zur völligen Reindarstellung aus alkoholhaltigem Benzol umkrystallisiert wurden, erwiesen sich als *Octobromhexan*  $C_8H_4Br_2$  (1), die Nadeln als *Hexabromhexan*. Ersteres schmilzt bei  $135^{\circ}$  und ist in Aether wie Benzol reichlich löslich; das Hexabromhexan löst sich in diesen Lösungsmitteln gleichfalls reichlich und schmilzt bei  $152^{\circ}$ .

E. Frankland und L. Dobbin (2) zeigten, daß durch Zersetzung des *Jodäthyls* mittelst Zink *Aethylen* entsteht. Dasselbe wurde nach dem Waschen mit Alkohol und Schwefelsäure durch Antimonchlorid absorbirt und als *Aethylenchlorür* am Siedepunkte erkannt.

F. Landolph (3) erhielt durch Einwirkung von Fluorbor auf *Aethylen* einen Körper von der Formel  $C_2H_4BF_2$ . Die Operation geschieht der Art, daß man in einem, dem directen Sonnenlicht ausgesetzten Ballon, bei einer Temperatur von  $25$  bis  $30^{\circ}$ , zu gleicher Zeit Fluorbor und Aethylengas, das durch

(1) Vgl. Henry, JB. f. 1874, 354. — (2) Chem. Soc. J. 1876, 545. — (3) Compt. rend. 88, 672; vgl. JB. f. 1877, 324 und diesen JB. S. 320.

Kali gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet wird, eintreten läßt. Der neue Körper bildet eine an der Luft rauchende bei 124 bis 125° siedende Flüssigkeit von ätherischem Geruch und der Dichtigkeit 1,0478 bei 23°.

E. Mulder und G. J. W. Bremer (1) erhielten einen Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2$ , als sie trocknes *Aethylen* mit einem Ueberschuß von Unterchlorigsäureanhydrid in den unteren Theil eines aufrecht stehenden Verbrennungsrohre einführten. Das Rohr war dabei vor dem Lichte geschützt, das Aethylen wurde aus einem Gasometer und das Unterchlorigsäureanhydrid derartig zugeleitet, daß man gereinigtes Chlor durch drei weite Glasröhren von je  $\frac{1}{2}$  l Capacität führte, welche mit einem Gemenge gleicher Theile Glas und vorher auf circa 340° erhitztes Quecksilberoxyd gefüllt waren. Der neue Körper, welcher nicht im reinen Zustande gewonnen wurde, siedet im Vacuum zwischen 140 bis 145°, liefert sowohl mit Silberoxyd in der Wärme als auch durch Kochen mit Wasser Monochloressigsäure und besitzt demnach wahrscheinlich die Structur  $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ . — Nach E. Fürst (2) bildet sich hingegen bei dieser Reaction, wenn sie im Sonnenlicht ausgeführt wird, *Monochloressigsäure*.

E. Erlenmeyer (3) legte Seine Erfahrungen über die Darstellung von *Aethylen* (4), *Aethylenbromür* und *Glycol* (5) in einer besonderen Abhandlung nieder.

S. Zeisel (6) hat durch eine ausführliche Untersuchung dargethan, daß die von Lagermäck und Eltekoff (7) beobachtete Bildung von *Aldehyd* resp. *Crotonaldehyd* (durch Condensation des Aldehyds) aus *Acetylen* durch einen Gehalt des letzteren an Vinylbromür verursacht wird. Durch mäßig erhitzten Natronkalk gereinigtes und sodann mit Alkohol und

(1) Ber. 1878, 1958. — (2) Ber. 1878, 2188. — (3) Ann. Chem. 1882, 244. — (4) Vgl. JB. f. 1873, 218. — (5) JB. f. 1874, 322; JB. f. 1875, 205 und JB. f. 1876, 239. — (6) Ann. Chem. 1881, 366; Wien. Acad. Ber. (3. Abth.) 83, 275. — (7) JB. f. 1872, 342; vgl. auch die Bemerkungen von Berthelot dasselbst.

Wasser gewaschenes Acetylen wird von Schwefelsäure absorbiert wahrscheinlich unter Bildung einer Sulfosäure, während *Vinylbromür* durch concentrirte Schwefelsäure neben einem Körper von der Formel  $C_2H_4Br_2$  in Crotonaldehyd übergeführt wird.

E. Reboul (1) hat seine (2) Mittheilungen über isomere *Propylderivate* in einer großen Abhandlung vereinigt.

Julie Lermontoff (3) hat die Einwirkung von Basen auf ein Gemenge von *Isobutylen* und *Trimethylcarbinoljodid* studirt. Von den in Anwendung gekommenen Oxyden, als Zinkoxyd, Magnesia und Kalk erwies sich letzterer als am zweckmäßigsten und zwar wurde allgemein derart verfahren, daß man zu dem auf  $-10^\circ$  abgekühlten Trimethylcarbinoljodid Isobutylen bis zur Sättigung leitete (15 g Jodid absorbiren 7 bis 8 l des Gases) und sodann das Ganze sogleich in eine vorher mit Calciumoxyd beschickte Röhre einführte. Letzteres wird in der die Berechnung um das Doppelte übersteigenden Menge angewendet, auch das Isobutylen ist zweckmäßig im Ueberschuß. Die vorher zugeschmolzene Röhre wird 20 Stunden lang bei  $100^\circ$  erhitzt, darauf der Inhalt mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt bis zur Auflösung des Kalks und sodann im Wasserdampfstrom destillirt. Das übergehende, auf dem Wasser schwimmende Oel erhitzt man zur Entfernung kleiner Reste von Jod mit feuchtem Silberoxyd einige Stunden hindurch, wäscht und trocknet es darauf und rectificirt es endlich über Natrium oder noch besser über eine Legirung von Natrium und Kalium. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit läßt sich durch fractionirte Destillation der neue Körper neben *Diisobutylen* (Siedep.  $102$  bis  $105^\circ$ ) gewinnen (4). Er besitzt die Zusammensetzung eines *Dihexylens* ( $C_{12}H_{24}$ ), siedet bei  $177$  bis  $178^\circ$  und ist seiner Structur nach *Isotributylen*, welches der Mittheilung

(1) Ann. chim. phys. [5] 22, 468. — (2) JB. f. 1872, 318; f. 1873, 321; f. 1874, 334 u. 336; f. 1876, 341 u. 347. — (3) Ber. 1873, 1235 (Corresp.); N. Petersb. Acad. Bull. 25, 203; Bull. soc. chim. [2] 20, 11 (Corresp.); Mélanges phys. et chim. du N. Petersb. Acad. Bull. 22, 85. — (4) JB. f. 1876, 322, 356.

von Fr. Lermontoff zufolge zu gleicher Zeit von A. Butlerow erhalten wurde. Dasselbe Isotributylene bildet sich auch durch Einwirkung von Trimethylcarbinoljodid auf Diisobutylene (Isodibutylene) bei Gegenwart von Calciumoxyd im verschlossenen Rohr bei 100°.

Le Bel und Greene (1) erhielten *Pseudobutylene* (2) oder normales *Dimethyläthylen*  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$  durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Butylalkohol in der Wärme, neben Isobutylene. Man verfährt derart, daß man in einer starken Flasche das Zinkchlorid ziemlich hoch erhitzt und sodann darauf tropfenweise den Alkohol fallen läßt. Das entweichende Gas wird durch Schwefelsäure, die zur Hälfte des Volums mit Wasser verdünnt ist, geleitet, wodurch der größte Theil des Isobutylens zurückgehalten werden kann, und sodann in Brom. Aus den gewonnenen, durch fractionirte Destillation gereinigten Bromüren gewinnt man das reine Dimethyläthylen durch Zersetzen mittelst Natrium in kleinen Portionen und Waschen des entweichenden Gases durch wiederum zur Hälfte des Volums mit Wasser verdünnte Schwefelsäure. Es bildet mit Jodwasserstoff *secundäres Butyljodür* vom Siedepunkt 118 bis 121°. — Nach Denselben erhält man aus dem Bromür des *Äthylvinyls* (Siedepunkt zwischen 164 und 170°) mittelst Natrium ein *Butylene*, das (ohne zuvor gewaschen zu sein) mit Jodwasserstoff das Jodür des secundären Butylalkohols (Siedep. zwischen 118 und 121°) bildet, welches letztere ein Butylene durch alkoholisches Kali regenerirt, dessen Bromür dem Siedepunkte nach identisch mit dem des *Pseudobutylens*, also des normalen Dimethyläthylens, ist.

Nach H. Grofsheinz (3) bilden sich bei der Bereitung von *Methyläthyl* nach Wurtz (4) wesentlich drei Körper. Der als Hauptproduct auftretende, dessen Bromür bei 158° siedet, ist wahrscheinlich *Pseudobutylene* (2), der zweite ist *Isobutylene* (5), dessen Bromür bei 146° siedet und der dritte endlich ist das Methyl-

(1) Bull. soc. chim. [3] 29, 306. — (2) Wurtz, JB. f. 1857, 462. —

(3) Bull. soc. chim. [3] 29, 301. — (4) JB. f. 1867, 572. — (5) JB f. 1870, 463.

allyl, welches aber seiner Structur nach mit dem *Aethylvinyl* ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ ) identisch ist und dessen Bromür den Siedepunkt  $168^\circ$  besitzt. Aus dem zunächst gewonnenen Gemisch der Bromüre läßt sich außerdem noch eine Substanz ab scheiden, die annähernd die Zusammensetzung eines *Tribromallyls* zeigt.

F. Flawitzky und P. Kriloff (1) theilen Weiteres (2) über *Isopropylacetylen* aus Amylenbromür mit. Dasselbe siedet unter einen Druck von 751 mm bei 28 bis  $29^\circ$  und hat bei 0 das spec. Gewicht 0,6854. Gegenüber den Angaben von Eltekoff (3) bemerken Sie, daß die *Silberverbindung* dieses Acetylens ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{Ag}$ ) schwerer als Wasser, in ammoniakalischer Silberlösung löslich sei und auch in Alkohol sich löse. Von Wasser wird die Verbindung nicht benetzt, wodurch die Täuschung als sei sie leichter als ersteres, hervorgerufen wird.

Nach A. Saytzeff (4) bildet sich durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Amylen des *Diäthylcarbinols* nicht das Jodür des letzteren, sondern das des *Methylpropylcarbinols*, welches neuerdings (5) noch dadurch erwiesen wurde, daß die aus dem letzteren Jodür mittelst Cyankalium und Verseifen gewonnene *Capronsäure* verschieden von der Frankland'schen (6) *Diäthylelessigsäure* aus Diäthylcarbinol ist. Letztere siedet bei  $190^\circ$ , während die *Methylpropylelessigsäure* (die neue Capronsäure) bei  $193^\circ$  siedet. Der Aethyläther der letzteren siedet bei  $158^\circ$ , derjenige der Diäthylelessigsäure bei  $151^\circ$ .

Im Anschlusse an die in diesem Bericht: Halogenverbindungen der Fettreihe erwähnten Versuche behandelte A. Eltekoff (7) *Diamylenbromür* mit Wasser und Bleioxyd und erhielt dadurch einen bei 192 bis  $194^\circ$  siedenden Körper von der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  (Amylenoxyd? Vgl. J. B. f. 1862, 450).

(1) Ber. 1878, 1989 (Corresp.); Bull. soc. chim. [3] 29, 528 (Corresp.). — (2) JB. f. 1877, 626. — (3) Dasselbst, 364, wo Z. 9 v. u. statt Isopropyläthylen zu lesen ist Isopropylacetylen und der Siedepunkt zu  $85^\circ$  angegeben ist. — (4) Bull. soc. chim. [3] 29, 378. — (5) Vgl. JB. f. 1875, 230. — (6) JB. f. 1865, 808 und H. Schnapp, Bull. soc. chim. [3] 29, 275; JB. f. 1877, 718. — (7) Ber. 1878, 991 (Corresp.).

A. Etard (1) schlägt vor, zur Bereitung von *Amylen* derart zu verfahren, daß man auf 500 g Chlorzink, welches sich in einer geräumigen Retorte in Fluß befindet, in einem dünnen Strahl die entsprechende Menge künstlichen Amylalkohol fließen läßt. Auf diese Weise erhält man nur wenig Nebenproducte und namentlich wenig Polymere des Amylens. — Gegen einige theoretische Betrachtungen, welche hier füglich übergangen werden können, von Etard wendet sich A. Wischnegradsky (2).

Nach G. Bouchardat (3) verwandelt sich das *Valerylen* analog dem Isopren (4) in ein *Terpilen*  $C_{10}H_{16}$ , wenn man es etwa 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 250 bis 260° im zugeschmolzenen Rohr und einer Atmosphäre von Kohlensäure erhitzt. Das nach mehrfachen Rectificationen gewonnene Terpilen besitzt die Dichte 0,848 bei 0° und 0,836 bei 15°, destillirt gegen 180° und ist im Uebrigen dem früher (4) beschriebenen Körper sehr ähnlich. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die mit dem sechsfachen Volum Aether verdünnte Lösung des Terpilens bilden sich zwei Producte, von denen das eine unter einem Druck von 20 mm zwischen 115 und 120° destillirt und die Zusammensetzung eines *Monochlorhydrats*  $C_{10}H_{16}$ , HCl zeigt, das andere ein *Dichlorhydrat*  $C_{10}H_{16}$ , 2HCl vom Siedepunkte zwischen 125 und 140° beim angegebenen Druck repräsentirt. Letzteres wird bei  $-14^{\circ}$  noch nicht fest. Außerdem findet sich als Rückstand, der selbst im Vacuum nicht unzersetzt destilliren kann, noch ein *Dichlorhydrat* vor, daß bei  $-14^{\circ}$  nach der Berührung mit dem Dichlorhydrat des Citrens fest wird und sodann erst über 25° wieder schmilzt. Mit Eisenchlorid geben diese letzteren Verbindungen eine blaue Färbung. Das flüchtige Monochlor- und Dichlorhydrat liefern mit alkoholischem Kali *Terpinol*. — Bei der Condensation des Valerylens entsteht außer den vorerwähnten Körpern noch ein *Trivalerylen*  $C_{30}H_{44}$ ,

(1) Compt. rend. 88, 498. — (2) Compt. rend. 88, 978. — (3) Compt. rend. 87, 664. — (4) JB. 2 1875, 889 und 1157, woselbst statt  $C_{10}H_{16}$ , zu lesen ist  $C_8H_8$ .

welches sich in den zwischen 240 und 250° destillirenden Antheilen des Rohproducts findet und ein durch Wärme völlig zersetzliches Monochlorhydrat giebt (1).

F. Flawitzky und P. Kriloff (2) erhielten durch Oxydation des *Valerylens*  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}]$  mittelst Chromsäuregemisch neben Essigsäure Aceton und *Milchsäure* und durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Valerylen ein Keton der Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ .

F. Flawitzky (3) hat aus *Aethylamylöxyd* (4), welches aus Jodamyl vom Rotationsvermögen  $+0,6^\circ$  dargestellt war, Jodamyl vom Rotationsvermögen  $0,07^\circ$  erhalten und aus diesem *Isopropyläthylen*. Dasselbe hat den Siedepunkt  $20,2^\circ$  bei 749 mm, das spec. Gewicht 0,648 bei  $0^\circ$  und wird durch Chromsäure neben Aceton und Essigsäure wahrscheinlich in Isobuttersäure übergeführt. Das entsprechende *Isopropyläthylenglycol* siedet bei  $200,5$  bis  $201,5^\circ$  und giebt durch Chromsäuremischung neben Aceton und Spuren von Aldehyd Isobuttersäure.

D. Pawlow (5) erhielt durch Behandeln des Jodärs des *Dimethylisopropylcarbinols* mit alkoholischem Kali ein *Hexylen* vom Siedepunkt  $73^\circ$  und dem spec. Gewicht 0,712. Abweichend von früheren (6) Beobachtungen fand Er den Siedepunkt des Dimethylisopropylcarbinols zu  $117^\circ$  bei 744 mm. Druck (auf  $0^\circ$  red.) und den Erstarrungspunkt bei  $-14^\circ$ , sowie das spec. Gewicht 0,8387 bei  $0^\circ$  und 0,8232 bei  $19^\circ$ . Der Kohlenwasserstoff verbindet sich leicht mit Brom und Halogenwasserstoffen und wird durch Oxydation mit 10 procentiger Chromsäure in Aceton übergeführt. Das *Chlorhydrat*  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}$  stellt eine nach Terpenin riechende Flüssigkeit dar, welche bei  $112^\circ$  siedet (749 mm Druck), bei  $-14^\circ$  erstarrt und sich leicht wie die folgende Verbindung aus den Componenten bildet. Diese, das *Jodhydrat*

(1) Reboul, JB. f. 1867, 585. — (2) Bull. soc. chim. [2] 29, 214. — (3) Ber. 1878, 992 (Corresp.). — (4) JB. f. 1867, 582. — (5) N. Petersb. Acad. Bull. 25, 210; Mélanges phys. et chim. du N. Petersb. Acad. Bull. 11, 45; Bull. soc. chim. [2] 29, 375; Ber. 1878, 518 (Corresp.). — (6) JB. f. 1878, 806.

$C_6H_{12}J$  besteht aus einer rüthlich gefärbten, bei  $140^\circ$  (749 mm Druck) siedenden, bei  $-22^\circ$  erstarrenden Flüssigkeit mit dem spec. Gewicht 1,3939 bei  $0^\circ$  und 1,3725 bei  $19^\circ$ . Durch Oxydation mittelst Chromsäure (10 procentige Lösung des Anhydride) bei gewöhnlicher Temperatur während eines Monats liefert der Kohlenwasserstoff Aceton. Aus dem direct erhaltenen *Bromür*  $C_6H_{12}Br_2$ , ein aus Aether in langen Nadeln krystallisirender, gegen  $140^\circ$  unter Zersetzung schmelzender Körper, läßt sich mittelst Silberacetat und nachfolgenden Verseifens durch Baryt ein mit dem Hydrat des *Pinakons* aus Aceton (1) identischer Körper vom Schmelzpunkt  $46,3^\circ$  gewinnen. Das in Rede stehende Hexylen ist demzufolge *Tetramethyläthylene*. Durch verdünnte Schwefelsäure (2 Vol.  $H_2SO_4$ , 1 Vol.  $H_2O$ ) geht dasselbe in *Dihexylen* (2) über.

Entgegengesetzt den Beobachtungen von Chapman und Thorp (3), welche  $\beta$ -Hexylen (aus Mannit) durch Chromsäure zu Essigsäure und Propionsäure neben Kohlensäure oxydirt hatten, findet O. Hecht (4), daß dasselbe durch eine mäßig concentrirte Chromsäuremischung zu *Normalbuttersäure* neben Kohlensäure und Essigsäure oxydirt wird. Daß diese Thatsache nicht auf vorhergehende Ueberführung des Hexylens in secundären Hexylalkohol mittelst der verwendeten Schwefelsäure zurückzuführen sei, wurde durch einen besonderen Versuch dargethan, wonach sich ergab, daß Hexylen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (9:30 Wasser) während 48 Stunden am Rückfußkühler nur unerheblich unter Bildung einer geringen Menge brauner Schmiere verändert wird. Hierdurch ist dem in Rede stehenden Hexylen die *Constitution*:  $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3$  zuzuschreiben.

Das von Tschaikowsky (5) beschriebene *Hexylen*, sowie ein neues aus Dimethylpropylcarbinol erhaltenes (6), sind von

(1) JB. f. 1859, 846. — (2) Vgl. Jawein, diesen JB. S. 378. — (3) JB. f. 1846, 278. — (4) Ber. 1878, 1152. — (5) JB. f. 1872, 350. — (6) Von Butlerow zuerst erhalten; nach Jawein siedet dieser Alkohol zwischen  $122,5$  und  $123,5^\circ$  beim Druck von 763 mm bei  $0^\circ$ .



L. Jawein (1) polymerisirt worden. Das neue *Hexylen* (*Dimethyläthyläthylen*) entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Dimethylpropylcarbinoljodid und wird mittelst Natrium und Rectification gereinigt. Dasselbe siedet zwischen 65 und 67°, hat das spec. Gewicht 0,702 bei 0° und 0,687 bei 19°, liefert mit Jodwasserstoff wieder das erwähnte Jodid, aus welchem durch Silberoxyd und Wasser das Dimethylpropylcarbinol zurückgebildet wird und giebt mit Brom ein nicht unzersetzt destillirendes *Bromür*  $C_8H_{18}Br_2$ . Durch Oxydation mit wässriger Chromsäurelösung, anfangs während 4 Tage bei gewöhnlicher Temperatur und sodann nach Hinzufügung von 10 procentiger Schwefelsäure mittelst Erwärmen am Rückflusskühler wird das Hexylen in Essigsäure und Propionsäure übergeführt. — Das erwähnte bekannte *Hexylen* wurde durch Chromsäurelösung, mit welcher der Kohlenwasserstoff zunächst mehrere Monate hindurch hingestellt worden war, ehe er damit (nach Zufügung von 9 procentiger Schwefelsäure) erwärmt wurde, ausschließlich in Essigsäure verwandelt, wodurch seine Structur als *Dimethyläthyläthylen* sicher gestellt ist. — Die *Polymerisation* der Hexylene geschah mittelst eines Gemisches von 2 Thl.  $H_2SO_4$  und 1 Thl. Wasser und zwar derart, daß etwas mehr als 2 Vol. dieses Gemisches mit 1 Vol. Hexylen innerhalb einer Kältemischung geschüttelt und danach bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt wurden. Durch Kochen mit Natrium und Rectification wird sodann das Condensationsproduct gereinigt. Das von Jawein erhaltene Hexylen zeigt dabei eine bei 193 bis 197° siedende, das von Tschaikowsky früher dargestellte eine bei 196 bis 199° siedende Flüssigkeit. Die Körper erwiesen sich als *Dihexylene*. Der erstere (193 bis 197°) hat ein spec. Gewicht von 0,796 bei 0° und 0,786 bei 19°, der andere 0,809 bei 0° und 0,798 bei 19°.

(1) Ber. 1878, 1258 (Corresp.); N. Petersb. Acad. Bull. 25, 193; Bull. soc. chim. [2] 22, 26 (Corresp.); Mélanges phys. et chim. du N. Petersb. Acad. Bull. 22, 17.

O. Hecht (1) erhielt durch Erhitzen von Monobromhexylen (2) mit alkoholischem Kali im geschlossenen Rohr bei 160 bis 170° während etwa 12 Stunden *Hexoylen*. Aus dem Rohproduct wird es von einer niedriger siedenden Fraction durch Wasser als obenschwimmendes Oel abgeschieden und durch Destillation gereinigt. Es siedet zwischen 80 und 83°, ist optisch inactiv und bildet eine Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,7494 bei 0° und 0,7377 bei 13°. Beim Aufbewahren zersetzt es sich ein wenig, rauchende Salzsäure greift es fast nicht an, mit Schwefelsäure scheint es sich zu zersetzen; durch Chromsäure oder Chromsäuremischung wird es neben Kohlensäure zu Essigsäure und Buttersäure oxydirt. Da die Kohlensäure nach besonders angestellten Oxydationsversuchen mit Buttersäure als Nebenproduct resp. Oxydationsproduct der letzteren zu betrachten ist, weist danach die Structur des Hexoylens:  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ . Letzteres reagirt weder mit ammoniakalischer Kupfer- noch Silberlösung. Mit entsprechenden Mengen Brom in einer Kältemischung zusammengebracht liefert das Hexoylen ein *Dibromür*; ein reines Hexoylentetrabromür darzustellen gelang nicht.

W. Sorokin (3) erhielt bei der Oxydation des *Diallyls* (4) mittelst chroms. Kalium und Schwefelsäure Essigsäure. Dieses eigenthümliche Resultat veranlaßt L. Henry (5) bei diesem Proceß zunächst eine Addition von Wasser vermittelt der Schwefelsäure (Ueberführung in den Alkohol) anzunehmen, wodurch die Bildung der Gruppe  $\text{CH}_2$  statthat.

L. Henry (6) stellte einen neuen Kohlenwasserstoff das *Diallylen*  $\text{C}_6\text{H}_8$  dar, welches mit dem gleichfalls so benannten Propargyl  $\text{C}_4\text{H}_6$  (7) nicht zu verwechseln ist. Das *Diallylen* bildet sich aus dem *Monochlordiallyl*  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}$ , welches neben *Methylallylchloracetol*  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ , einer bei 150° unter theilweiser Zersetzung siedenden Flüssigkeit, durch Einwirkung von Phos-

(1) Ber. 1878, 1050. — (2) JB. f. 1874, 353. — (3) Ber. 1878, 1257 (Corresp.) und 2153 (Corresp.). — (4) JB. f. 1878, 349. — (5) Bull. soc. chim. [2] 20, 50. — (6) Compt. rend. 87, 171; Ann. de la société scientifique de Bruxelles 1878. — (7) JB. f. 1872, 337.

phosphorpentachlorid auf Allylaceton (1) entsteht. Das Monochlordiallyl bildet eine farblose, in Wasser nicht, hingegen in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, die gegen  $120^\circ$  siedet und bei  $18,2^\circ$  das spec. Gewicht 0,9197 zeigt. Mit Brom verbindet es sich zu einem *Tetrabromür*  $\text{C}_6\text{H}_8\text{ClBr}_4$ , durch Schwefelsäure wird es zersetzt. Erhitzt man es mit alkoholischem Kali in einem verschlossenen Gefäße auf  $100^\circ$ , so erleidet es die Umwandlung in Diallylen. Dieses besteht aus einem farblosen, in Alkohol und Aether löslichen Oel vom spec. Gewicht 0,8579 bei  $18,2^\circ$  und dem Siedepunkte gegen  $70^\circ$ , welches mit Brom summiert ein *Tetrabromür*  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_4$  und sodann ein *Hexabromür*  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_6$  bildet. Dasselbe giebt mit ammoniakalischer Kupferlösung ein Präcipitat von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cu}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , mit alkoholischer Silberlösung  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Ag}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , mit wässriger  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Ag}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (2), von welchen Niederschlägen der erstere zeisigfarben, die andern weiß sind. Salpeters. Quecksilber bildet mit dem Diallylen eine schwarze, Quecksilberchlorid eine weiße Fällung.

A. Saytzeff, W. Nikolsky und P. Saytzeff (3) erhielten durch Einwirkung schwacher Schwefelsäure auf *Allyldimethylcarbinol* (4) die Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  und  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$ , aus *Allyldipropylcarbinol* den Körper  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ .

#### Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.

G. Gustavson (5) ist es gelungen, den Grund der eigenthümlichen Wirkung des Aluminiumbromids bei der *Bromirung aromatischer Kohlenwasserstoffe* in dem Umstände zu finden, daß dieselben mit dem *Aluminiumbromid* eine Verbindung eingehen. Kommt eine solche Verbindung, welche allgemein die

(1) JB. f. 1875, 517. — (2) Im Original (Compt. rend.) steht  $\text{C}_6\text{H}_7\text{As} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  resp.  $\text{C}_6\text{H}_7\text{As} + \text{H}_2\text{O}$ , offenbar Druckfehler (F.). — (3) Ber. 1878, 2152 (Corresp.). — (4) JB. f. 1877, 555. — (5) Ber. 1878, 1841 (Corresp.) und 2151 (Corresp.).

Formel  $\text{Al}_2\text{Br}_3, 6\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$  besitzt, mit Brom zusammen, so spaltet sich der Kohlenwasserstoff, indem er bromirt wird, ab und wiederholt sich darauf die Bildung der Verbindung und Abspaltung des gebromten Kohlenwasserstoffs bis zur völligen Umwandlung der ganzen Menge des letzteren. Die reinen Bromaluminiumverbindungen stellt man aus den Componenten entweder durch Erwärmen molekularer Mengen oder durch längeres Hinstellen damit oder durch Einleiten von Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff in dieselben dar. — Der Körper  $\text{Al}_2\text{Br}_3, 6\text{C}_7\text{H}_8$  bildet eine braunrothe, in Toluol sehr wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei  $-17^\circ$  noch nicht erstarrt und bei  $0^\circ$  das spec. Gewicht 1,87, bei  $20^\circ$  1,85 besitzt. Sie raucht an der Luft, zersetzt sich beim Erhitzen in ihre Componenten, beim Aufbewahren allmählich unter Abscheidung eines Harzes und mit Wasser sogleich unter Bildung von Aluminiumoxyd. Letztere Zersetzung läßt sich zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums und Broms in der Verbindung benutzen. — Der Körper  $\text{Al}_2\text{Br}_3, 6\text{C}_6\text{H}_6$  bildet sich dem vorigen analog und stellt eine Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,49 bei  $0^\circ$  und 1,47 bei  $20^\circ$  vor, die bei Abkühlen auf  $-15^\circ$  fest wird und sich beim Aufbewahren ähnlich der Toluolverbindung, nur rascher, verändert. — Ähnliche Verbindungen wie das Aluminiumbromid liefert auch das *Aluminiumchlorid* mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und zwar stellt man dieselben zweckmäßig durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Mischungen des Kohlenwasserstoffs mit dem Aluminiumchlorid dar. Die Substanzen  $\text{Al}_2\text{Cl}_3, 6\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{Al}_2\text{Cl}_3, 6\text{C}_7\text{H}_8$  sind orangefarbene, ziemlich dickflüssige Massen, die durch Wasser unter Abscheidung von Benzol resp. Toluol zerlegt werden. Die erstere Verbindung  $\text{Al}_2\text{Cl}_3, 6\text{C}_6\text{H}_6$  besitzt bei  $0^\circ$  das spec. Gewicht 1,14, bei  $20^\circ$  1,12; sie wird bei  $-5^\circ$  fest und schmilzt bei  $2^\circ$ . Die letztere  $\text{Al}_2\text{Cl}_3, 6\text{C}_7\text{H}_8$  hat das spec. Gewicht bei  $0^\circ$  1,08, bei  $22^\circ$  1,06; sie erstarrt bei  $-17^\circ$  noch nicht. Beide Körper werden von Brom heftig angegriffen unter schließlicher Bildung von  $\text{C}_6\text{Br}_6$  resp.  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$ .

F. Fittica (1) sucht die von ihm beobachteten Isomerien in der aromatischen Reihe, deren Zahl die von der Kekulé'schen *Benzolhypothese* geforderte überschreitet (2), durch Annahme ungleichwerthiger Valenzen des Kohlenstoffkernes  $C_6$  zu erklären. Bei Derivaten sind dann je 15 resp. 30 Isomere möglich; Fittica ordnet dieselben in drei Reihen, die wiederum in Haupt- und Unterabtheilungen zerfallen; nur in den Hauptabtheilungen sind die eintretenden Atome oder Gruppen symmetrisch geordnet; durch diese Symmetrie oder Unsymmetrie soll lediglich die Gleichmäßigkeit oder Ungleichmäßigkeit in der Anziehung der Substituenten angedeutet werden; eine gleichmäßige Anziehung würde die am festesten constituirten Gebilde veranlassen. Durch die Annahme von Polymerie oder physikalischer Isomerie in der besonders von Laubenheimer angeregten Weise (3) sind die von Fittica beobachteten Thatsachen deshalb nicht zu erklären, weil die isomeren Verbindungen nur zum Theil und einseitig sich in einander verwandeln lassen. — Dabei bleibt freilich unberücksichtigt, daß die Symmetrie der Anordnung in dem Falle ohne Belang sein könne, in welchem die Anziehung der eintretenden Gruppen quantitativ ungleich wäre.

C. Vincent und Delachanal (4) haben im Destillationsverlauf des rohen Benzols nachgewiesen: *Schwefelkohlenstoff*, welcher den Hauptbestandtheil der unteren Schicht dieses Verlaufs ausmacht, sodann Alkohol und *Cyanmethyl*; letztere Körper finden sich in der oberen Schicht. Außerdem sind in der schwefelkohlenstoffhaltigen Schicht noch Kohlenwasserstoffe in geringer Menge enthalten, welche von Brom absorbirt werden und reich an *Amylen* sind.

E. Wroblewsky (5) hat Seine (6) Untersuchungen über *Benzolderivate* in einer größeren Abhandlung vereinigt. Nach-

(1) J. pr. Chem. [3] **17**, 428. — (2) Dieser Bericht: Nitrobenzoesäuren, Nitrobenzaldehyd; JB. f. 1877, 612, 787. — (3) JB. f. 1876, 7. — (4) Compt. rend. **66**, 340. — (5) Ann. Chem. **102**, 196. — (6) JB. f. 1874, 262, 282, 289, 770; f. 1875, 295, 376, 675, 680; f. 1876, 359, 396.

zutragen ist, daß *Monobromnitro-o-toluidin* ( $C_7H_5Br.NO_2.NH_2$ ), dargestellt aus dem Acetbromtoluidin (1) mittelst rauchender Salpetersäure und durch Destillation mit Wasser und Kalkmilch gereinigt, ein in orangefarbenen Prismen, bei  $139^\circ$  schmelzender Körper ist; *Dibromjodtoluol* ( $C_7H_5Br_2J$ ) aus m-Monobrom-m-nitro-p-toluidin (durch Ueberführung ins Diazoderivat, Zersetzung dieses mit Jodwasserstoff, Reducirung des gewonnenen  $C_7H_5BrJNO_2$ , abermalige Umwandlung in die Diazoverbindung, Darstellung des Perbromids und Zersetzen dieses mit Alkohol) identisch ist mit dem aus Dibrom-p-toluidin (2) dargestellten (Schmelzpunkt  $86^\circ$ , Siedepunkt  $270^\circ$ ) und daß das *Acetdibromjodtoluid* [ $C_7H_4Br_{2.5}J_{1.4}NH_{1.5}(C_2H_5O)$ ], aus Dibromjodtoluidin (3) durch Acetylchlorid gewonnen, in kleinen weißen, bei  $121^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Nach G. Schultz (4) entsteht beim Durchleiten von Benzol durch eine glühende Röhre neben Diphenyl (5) eine höher siedende Substanz, *Benzerythren* (6). Dasselbe krystallisirt aus Benzol in kleinen glänzenden, bei  $307$  bis  $308^\circ$  schmelzenden elektrischen Blättchen, die in Wasser nicht, fast nicht in Alkohol, in kochendem Eisessig und kaltem Benzol schwer löslich sind. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Wärme mit grüner Farbe gelöst, aus der Lösung scheidet indess Wasser nichts ab. Concentrirte Salpetersäure verwandelt den Kohlenwasserstoff unter Bildung harziger Nitroproducte in einen Körper  $C_{14}H_{18}$ , ein Isomeres des *Triphenylbensols*, welches mit dem von Rasenack (7) erhaltenen Körper (*Parachrysen*) isomer ist, da er durch Oxydation mittelst Chromsäure in Eisessig eine Säure liefert.

Die Arbeit von Berthelot (8), betreffend die *Hydrogenation des Benzols* ist auch in einem anderen Journal veröffentlicht (9).

(1) JB. f. 1871, 718; dort Bromacettoluid (aus sog. Metaacettoluid) benannt — (2) Ann. Chem. Pharm. 226, 190. — (3) JB. f. 1876, 359. — (4) Ber. 1873, 96. — (5) JB. f. 1874, 368. — (6) Vgl. Berthelot, JB. f. 1866, 540. — (7) JB. f. 1873, 384. — (8) JB. f. 1877, 370. — (9) Ann. chim. phys. [5] 25, 150.

G. Gustavson (1) ließ nach der von Friedel (2) angegebenen Reaction *Propyl-* und *Isopropylbromür* gegen *Benzol* bei Gegenwart von Aluminiumbromid einwirken und erhielt eigenthümlicher Weise in beiden Fällen *Isopropylbenzol*. Durch Einwirkung von aluminiumbromidhaltigem Brom geht dieses unter Spaltung in *Hexabrombenzol*  $C_6Br_6$  und ein Gemenge von Isopropylbromid und dessen Substitutionsproducten, namentlich  $C_9H_5Br_3$  (in der bei 215 bis 220° siedenden Fraction enthalten) über. — *Isobutylbenzol* giebt der obigen Reaction analog mittelst Bromiren bei Gegenwart von Aluminiumbromid neben  $C_9Br_3$  Bromsubstitutionsproducte des *Isobutylbromids*, während *Aethylbenzol* durch dieselbe Behandlung ohne Spaltung in *Pentabromäthylbenzol* verwandelt wird.

C. Friedel und J. M. Crafts (3) haben anschließend an Ihre Synthese (4) von Kohlenwasserstoffen mittelst Aluminiumchlorid eine Einwirkung von Sauerstoff und Schwefel mit Hülfe des letzteren auf *Benzol* und *Toluol* erzielt. Sauerstoff wird durch mit Chloraluminium versetztes Benzol absorbirt, welches nahe dem Siedepunkte dabei erhitzt wurde. Nach Zersetzung des Gemisches durch Wasser läßt sich aus der von dem oben aufschwimmenden Oel getrennten Flüssigkeit mittelst Aether *Phenol* ausziehen. — Toluol giebt in analoger Weise behandelt *Kresol*. — Läßt man Schwefel bei 75 bis 80° neben Aluminiumchlorid auf Benzol wirken, so entstehen *Phenylmercaptan*, *Phenylsulfid*  $(C_6H_5)_2S$  und *Phenylensulfid*  $(C_6H_4)_2S$  (5). — Letztere beiden Verbindungen bilden sich auch durch Einwirkung von einfach Chlorschwefel  $S_2Cl_2$  auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium.

Durch Einwirkung von einfach Chlorschwefel auf *Benzol* bei 250° im geschlossenen Rohr erhielt E. B. Schmidt (6) *Monochlorbenzol*. Läßt man die Körper bei Gegenwart von Zink auf einander in der Hitze wirken, so entsteht neben reich-

(1) Ber. 1878, 1251 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 30, 22 (Corresp.). —

(2) JB. f. 1877, 320. — (3) Compt. rend. 88, 884. — (4) JB. f. 1877, 320.

— (5) JB. f. 1874, 410. — (6) Ber. 1878, 1148.

liehen anderen Producten *Phenyldisulfid*, *Phenylsulphydrat*, *Phenylmonosulfid* und *Phenylendisulfid*.

H. Beckurts und R. Otto (1) haben durch Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin ( $\text{SO}_2\text{OHCl}$ ) auf *Toluol* hauptsächlich *Paratoluolsulfosäure* neben etwas Paratoluolsulfochlorid und Sulfotoluid (2) erhalten. — Bringt man Toluol und Schwefelsäuremonochlorhydrin bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid zusammen, so bildet sich der Hauptsache nach *Paratoluolsulfochlorid* neben wenig Sulfotoluid.

Nach Krakau (3) haben die *Styrole* verschiedener Storax-Arten ein verschiedenes Rotationsvermögen sowie verschiedene spec. Gewichte. Das rohe, durch Destillation mit Wasserdampf gewonnene Styrol ist nach Ihm wegen des sich allmählich bei der Destillation erhöhenden Siedepunkts sowie Rotationsvermögens kein einheitlicher Körper. — *Distyrol* (4) ist ein in Wasser untersinkendes, farbloses Oel von violetter Fluorescenz und dem Siedepunkt von etwas über  $300^\circ$ , wobei es sich zum Theil zersetzt. — *Metastyrol* entsteht aus Styrol nicht allein unter dem Einflusse der Wärme, sondern auch des Lichts sowie der Alkalimetalle unter gewöhnlicher Temperatur, vorausgesetzt daß aus diesen zunächst nicht näher untersuchte amorphe Verbindungen entstanden sind (? F.) Die Bildung des Metastyrols wird namentlich verhindert durch selbst sehr kleine Mengen von Jod, Schwefel und Brom; bei Destillation desselben giebt es neben Styrol auch Distyrol. — Mit Bezug auf vorstehende Arbeit theilt W. v. Miller (5) Seine Erfahrungen über die Ausbeute an Styrol und das Drehungsvermögen des letzteren mit.

O. Jacobsen (6) hat im Jahre 1877 über die Gewinnung von *Ortho-* und *Paraxyrol* aus Theeröl berichtet. Paraxyrol wird derartig gewonnen, daß man zunächst den durch Schütteln

(1) Ber. 1878, 2062. — (2) JB. f. 1870, 582 und dieser JB.: Sulfosäuren. — (3) Ber. 1878, 1259 (Corresp.). — (4) JB. f. 1869, 418; Erlenmeyer, JB. f. 1865, 561. — (5) Ber. 1878, 1450; vgl. JB. f. 1877, 967. — (6) Ber. 1877, 1009 I und II.



des rohen Theerxylols mit gewöhnlicher Schwefelsäure in der Wärme unlöslich gebliebenen Rückstand mit *rauchender* Schwefelsäure in *Paraxylolsulfosäure* verwandelt und diese durch vorsichtigen Zusatz von Wasser aus der rohen Masse als ein *Hydrat* fällt, das in der verdünnten Schwefelsäure ziemlich unlöslich ist. Die so gewonnene Sulfosäure wird zur Reinigung entweder mehrfach umkrystallisirt oder durch das Baryum- oder Natriumsalz von Unreinigkeiten befreit. *Paraxylolsulfosäurehydrat* ( $C_8H_9SO_3H + 2H_2O$ ) krystallisirt in großen Blättern oder langen flachen Prismen. Das *Baryumsalz*  $[(C_8H_9SO_3)_2Ba]$  bildet entweder kleine glänzende Krystallschuppen oder warzenförmige derbe Krystalle, von welchen 100 Thl. Wasser bei  $0^\circ$  2,27 Thl., bei  $100^\circ$  5,53 Thl. lösen. *Paraxylolsulfos. Natrium* ( $C_8H_9SO_3Na + H_2O$ ) schieft in flachen, in der Längsrichtung gestreiften Prismen von beträchtlicher Grösse an. Die gereinigte Sulfosäure oder das Natriumsalz liefert durch trockne Destillation oder Erhitzen mit Salzsäure völlig reines Paroxylol, welches bei  $13^\circ$  noch zum größten Theil fest bleibt. — *Orthoxylol* gewinnt man in ziemlicher Menge aus dem in gewöhnlicher Schwefelsäure löslichen Theil, welcher zumeist aus Metaxylol besteht. Zur Trennung von diesem verwendet man die Natriumsalze der Sulfosäuren, in welche die rohe schwefels. Lösung zunächst verwandelt wird. Diese Salze führt man sodann in die Chloride und letztere nach Schiller und Otto(1) in die Sulfinsäuren über. Läßt man darauf die sulfins. Natriumsalze krystallisiren, so scheidet sich zunächst *orthoxylolsulfins. Natrium* aus, während in der Mutterlange ein Gemisch von *metaxylolsulfins. Salzen* verbleibt. — *Orthoxylolsulfinsäure* krystallisirt in großen dünnen seidenglänzenden Krystallblättern vom Schmelzpunkt  $83^\circ$ ; das Gemisch der Metaxylolsulfinsäuren schmilzt zwischen  $42$  und  $50^\circ$ . Reibt man endlich die Orthoxylolsulfinsäure unter Wasser mit Baryumhyperoxyd zusammen, so geht sie in *orthoxylolsulfos. Baryum*  $[(C_8H_9SO_3)_2Ba, H_2O]$  über,

(1) JB. f. 1876, 626.

eine in großen perlmutterglänzenden Blättern krystallisirende Substanz, von welcher 100 Thl. Wasser bei 0° 5,8 Thl., bei 100° 33,6 Thl. lösen. *Orthoxylolsulfos. Natrium* ( $C_8H_9 \cdot SO_3Na$ ,  $5H_2O$ ) krystallisirt in flachen Prismen. *Orthoxylolsulfchlorid* bildet aus ätherischer Lösung prismatische, bei 51 bis 52° schmelzende, *Orthoxylolsulfamid* gleichfalls prismatische große bei 144° schmelzende Krystalle. Das aus dem Natriumsalz seiner Sulfosäure oder dem Amid durch Salzsäure bei 190 bis 195° abgeschiedene *Orthoxylol* hatte den Siedepunkt 142 bis 143° und erwies sich im Uebrigen als ein reiner Körper. — Es läßt sich auch für die practische Gewinnung des Orthoxylols aus dem Theeröl die Darstellung der Sulfinsäuren umgehen, indem man die durch gewöhnliche Schwefelsäure daraus ausgezogenen Antheile nach dem Verdünnen mit Calciumcarbonat sättigt, die Calciumsalze in Natriumsalze verwandelt, die Lösung dieser stark einengt und krystallisiren läßt. Die ausgeschiedenen Krystalle von orthoxylolsulfos. Natrium sind nach dreimaligem Umkrystallisiren rein.

Nach H. Beckurts und R. Otto (1) entsteht durch Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin ( $SO_3OHCl$ ) auf *Xylol* eine *Xylolsulfosäure*, die wahrscheinlich dem von Jacobsen erhaltenen „ersten“ Xylolsulfamid (2) entspricht.

E. Ador und A. Rilliet (3) haben durch eine sorgfältig ausgeführte Oxydation sowohl mit übermangans. Kalium in alkalischer Lösung als auch Chromsäuremischung dargethan, daß ein von Friedel und Crafts nach Ihrer (4) Methode dargestelltes *Xylol* hauptsächlich aus *Isoxylol* neben wenig *Paraxylol* bestand. Es bildet sich aus dem Kohlenwasserstoff durch Oxydation neben wenig Terephtalsäure nur Isophtalsäure. Derselbe wird derartig bereit, daß man während 48 Stunden einen durch Schwefelsäure getrockneten Strom von Chlormethyl in zwei langhalsige Kolben, die je 500 bis 600 g *Toluol*, sowie

(1) Ber. 1878, 2064. — (2) JB. f. 1877, 856. — (3) Ber. 1878, 1627; N. Arch. ph. nat. 68, 158. — (4) JB. f. 1877, 320.

15 bis 20 Proc. Chloraluminium enthalten und deren durch ein Wasserbad bewirkte Temperatur 75 bis 80° beträgt, leitet. Die austretenden Gase haben dabei einen Druck von 5 bis 6 cm Quecksilber zu überwinden; das Rohproduct wird fractionirt.

E. Paternò (1) führt die früheren Untersuchungen über *Cumol* (2) sowie neuere von Kraut (3) zu dem Beweise an, daß dasselbe *Isopropylbenzol* sei.

O. Jacobsen (4) hat durch eine sorgfältige Vergleichung von Sulfoderivaten des synthetischen (Normalpropyl-) *Cymols* (5) mit dem des Camphercymols, die von Fittica (5) schon ausgesprochene Identität dieser Cymole von Neuem ausführlich bewiesen. Untersucht wurden das cymolsulfos. Baryum und -Natrium sowie das Sulfamid (6), welches bei 111 bis 112° schmilzt.

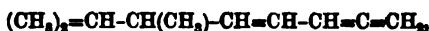
Aus Versuchen über das Pseudocumenol (7) und der Pseudocumolsulfosäure (8) folgert A. Reuter (9), daß das *Duro* die Constitution 1,2,4,6 besitze (10).

Im Gegensatz zu der analog ausgeführten Einwirkung von Zinkchlorid auf Butylalkohol (11) haben Le Bel und W. H. Greene (12) aus *Methylalkohol* und Zinkchlorid der Hauptsache nach gasförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten. In dem Vorstofs des Destillirgefäßes sowie in dem ersten Recipienten sammelt sich eine kleine Menge ( $\frac{1}{3}$  Proc. des zersetzten Alkohols) einer krystallinischen Substanz an neben Oelen, die sich mit Brom vereinigen lassen, während die Schwefelsäure ein wenig Methyläther enthält und das Brom nur Spuren von Propylen und Butylen absorbirt. Die aus Alkohol oder Toluol umkrystallisirte und sodann über Natrium destillirte krystallinische Substanz erwies sich als *Hexamethylbenzol* (13). — Die-

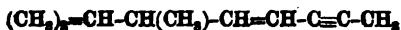
(1) Gazz. chim. ital. 8, 289; Ber. 1878, 2080 (Corresp.). — (2) Paternò und Spica, Propylbenzol, JB. f. 1877, 374. — (3) Dieser JB.: aromatische Alkohole. — (4) Ber. 1878, 2049. — (5) Fittig, Schäffer und König, JB. f. 1868, 485; Fittica, JB. f. 1878, 364. — (6) Vgl. Berger, JB. f. 1877, 861 und Jacobsen, Ann. Chem. 184, 194. — (7) Dieser JB.: Phenole. — (8) Dieser JB.: Sulfosäuren. — (9) Ber. 1878, 81. — (10) Vgl. Jannasch, JB. f. 1877, 377. — (11) Dieser JB. S. 372. — (12) Compt. rend. 82, 260. — (13) Von Friedel und Crafts erhalten.

selbe Substanz hat Greene (1) auch durch Einwirkung von Zinkchlorid auf Aceton neben wenig Aethylen, Propylen und anderen Gasen erhalten.

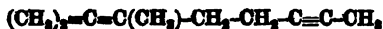
F. Flawitzky (2) schied aus russischem *Terpentinöl* (*Pinus sylvestris*) in größerer Menge ein rechtsdrehendes *Terpen* aus, welches ein größeres Rotationsvermögen besaß als das von Tilden abgeschiedene (siehe den nachfolgenden Artikel). Das Terpen wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen über Soda und sodann durch Rectification mittelst des Glinzky'schen Apparates gewonnen (3). Es besitzt den Siedepunkt 155,5 bis 156,5°, das Drehungsvermögen für 100 mm  $[\alpha]_D = 27,7^\circ$  bei 24,5° und das spec. Gewicht 0,8746 bei 0°, 0,8621 bei 16° und 0,8547 bei 24,5°. Durch trocknen Chlorwasserstoff geht es in ein bei 127° schmelzendes sowie sublimirendes, bei 204° siedendes *Chlorhydrat* über, welches aus Alkohol in großen Krystallen anschießt. Dasselbe besitzt in alkoholischer Lösung ein Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D = +24,5^\circ$  und  $[\alpha]_t = +30,5^\circ$ . Mit Salpetersäure und Alkohol giebt das Terpen ein Terpin. — Derselbe giebt den rechtsdrehenden *Camphenen* die Formel :



dem *Terebenthin* und *Australen* :



und den inactiven *Terpenen* die resp. Formeln :



und



W. A. Tilden (4) hat die *Kohlenwasserstoffe* aus russischem *Terpentinöl* (aus *Pinus sylvestris* und *P. Ledebourii*) sowie desjenigen der Blätter von *Pinus sylvestris* untersucht. Im ersteren, welches etwas Kreosot und Essigsäure enthielt und demzufolge vor der Destillation mit Natronlauge geschüttelt

(1) Compt. rend. 87, 931. — (2) Ber. 1878, 1846 (Corresp.) und Bull. soc. chim. [2] 30, 433, 434. — (3) JB. f. 1875, 26. — (4) Chem. Soc. J. 1878, I, 80.

wurde, fand Er ein *Terpen*, welches, abgesehen von seinem Drehungsvermögen ( $+ 23,3^\circ$ ) mit *Australen* (1) identisch zu sein scheint (Siedepunkt  $157^\circ$ ). Außerdem enthält dasselbe Oel in grösserer Menge noch einen zweiten Kohlenwasserstoff der Formel  $C_{10}H_{18}$ , welches zwischen  $171$  bis  $171,5^\circ$  siedet, ein Drehungsvermögen von  $+ 17^\circ$  besitzt sowie das spec. Gewicht  $0,86529$  bei  $15^\circ$ , und endlich *Cymol* (2). — Das Oel der Blätter von *Pinus sylvestris* enthält ausser einem dem *Australen* chemisch identischen Kohlenwasserstoff (Rotationsvermögen  $+ 18^\circ,48'$ ) ein linksdrehendes *Terpen*, welches mit dem oben erwähnten im Siedepunkte ( $171^\circ$ ) und spec. Gewicht übereinstimmt, aber linksdrehend (ungefähr  $-4^\circ$ ) ist, neben wenig *Cymol*. — An diese Untersuchung schliesst Tilden eine Betrachtung über die *Constitution der Terpene*.

J. de Montgolfier (3) erhielt durch Einwirkung von Natrium auf festes *Chlorwasserstoff-Terpentinöl* wesentlich zwei Körper, das inactive *Camphen* und einen *Kohlenwasserstoff* von der Formel  $C_{30}H_{48}$ , welcher dem *Camphen* sehr ähnlich ist, aber bei  $120^\circ$  schmilzt und in der Kälte weder von rauchender noch gewöhnlicher Schwefelsäure noch Salpetersäure angegriffen wird. Als Nebenproduct in kleiner Menge bildet sich bei dieser Reaction noch ein Kohlenwasserstoff, welcher nach dem Abdestilliren der erwähnten Körper in dem Rohproducte hinterbleibt und daraus durch Behandeln mit Wasser und sodann Ausschütteln mit Aether gewonnen werden kann. Derselbe hat die Zusammensetzung  $C_{30}H_{44}$  und ist ein *Dicamphenhydrür*. Er siedet bei  $322^\circ$  (corr.), hat ein spec. Gewicht von  $0,9574$  bei  $19^\circ$ , das Rotationsvermögen  $[\alpha]_D = + 21^\circ 18'$  (in alkoholischer Lösung; das Chlorhydrat des Terpentinöls hat das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = - 26^\circ$ ), einen colophoniumähnlichen Geruch und bildet eine zähe, kaum gefärbte Masse, ohne Dichroismus. In Aether, Benzol und ähnlichen Kohlenwasserstoffen ist es leicht löslich,

(1) JB. f. 1877, 576. — (2) JB. f. 1878, 360. — (3) Compt. rend. 83, 840.

löst sich in 5 Thl. absoluten Alkohols, dagegen sehr wenig in 95grädigem sowie Eisessig oder Essigsäureanhydrid. Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure greifen den Körper nicht, concentrirte Salpetersäure kaum an. — Aus dem *flüssigen* Chlorwasserstoff-Terpentinöl bildet sich durch Natrium eine flüssige Verbindung  $C_{10}H_{12}$ , welche einen citronenartigen Geruch, die Dichte 0,852 bei 19° besitzt und ungefähr bei 163° siedet. In Schwefelsäure löst sie sich unter Bildung einer Sulfosäure, in Salpetersäure unter Bildung eines Nitroproductes.

E. Fischer (1) erhielt bei der Einwirkung von *Chlor* auf *Naphthalin* keine nennenswerthen neuen Resultate (2). Es ist nur hervorzuheben, daß die Chlorirung mittelst Kaliumchlorats zweckmäßig derart vor sich geht, daß man letzteres mit dem Naphthalin und wenig Wasser zu einer teigartigen Masse mischt, die zu kleinen Kugeln geformt in Salzsäure eingetragen werden. —  $\beta$ -Naphthalintetrachlorid schmilzt nach Fischer bei 116 bis 118°. — In einer Bemerkung findet A. Atterberg (3) Grund, die Existenz des  $\beta$ -Naphthalintetrachlorids anzuzweifeln.

J. Grabowsky (4) hat weitere Verbindungen von *Naphthalin* mit *Chloral* untersucht. Das früher (5) beschriebene Dinaphtyltrichloräthan, welches er jetzt  $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthan nennt, stellt man am besten dar durch Hinzufügen von 6 Thl. englischer und später 6 Thl. rauchender Schwefelsäure unter Kühlung zu einem Gemisch von 3 Thl. Chloral, 8 Thl. Naphthalin und 6 Thl. Chloroform bis zur blauvioletten Farbe und faserigen Beschaffenheit. Das Rohproduct versetzt man darauf, sobald die Temperatur sich nicht mehr freiwillig erhöht, mit 15 bis 20 Thl. kalten Wassers, destillirt das Chloroform ab, wäscht den Rückstand zunächst mit kaltem Wasser und kocht ihn darauf mit 10 bis 15 Thl. heißen Wassers aus. Die jetzt hinterbleibende Masse wird mit Alkohol behandelt und das darin Unlösliche aus Benzol umkrystallisirt, aus welcher sich der in

(1) Ber. 1878, 785 u. 1411. — (2) P. und E. Depouilly, JB. f. 1865, 399; Laurent, Ann. Chem. Pharm. 8, 8 (1838). — (3) Ber. 1878, 1223. — (4) Ber. 1878, 296. — (5) JB. f. 1878, 390.

Rede stehende Körper abscheidet. Nach Hinze krystallisiert er im biklinometrischen System mit dem Achsenverhältnis  $a:b=1,8766:1$  und dem Winkel  $a:c$  (Achsenschiefe)  $=97^{\circ}4'$ . In kaltem Alkohol löst er sich nicht, sehr wenig in siedendem und in Aether, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Anilin, schmilzt bei  $156^{\circ}$  und zerfällt bei der Destillation unter Salzsäureabspaltung in  $\beta$ -*Dinaphtyldichloräthyl*en (siehe unten). Dieselbe Zersetzung erleidet es auch durch Kochen mit alkoholischem Kali, sowie beim Erhitzen auf  $180^{\circ}$  (während 24 Stunden) mit einem Gemisch von 10 Thl. Kaliumdichromat und 15 Thl. Schwefelsäure mit 3 Thl. Wasser verdünnt, sowie endlich durch Erhitzen mit Zinkstaub, neben Naphtalin, *Dinaphtylacetylen* und *Dinaphtylanthrylen* (siehe unten). Mit (10 Thl.) rauchender Salpetersäure in der Kälte giebt das  $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthan ein *Tetranitroderivat*, welches bei  $258^{\circ}$  schmilzt und unlöslich ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. — Es ist sehr wahrscheinlich, daß in der Rohmasse von der Bereitung des  $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthans noch ein isomeres ( $\alpha$ —) sich vorfindet, da bei der Destillation des nur mit Wasser gewaschenen Products mit Salzsäure ein dem oben erwähnten isomeres  $\alpha$ -*Dinaphtyldichloräthyl*en gewonnen wird. Um dasselbe in größerer Menge zu erhalten, verwendet man die alkoholischen Mutterlaugen von der Bereitung des  $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthans, von welchen man das Flüssige abdestillirt. Das rückständige Harz wird sodann mit 20 Proc. seines Gewichts Kalk der Destillation unterworfen, das Destillat in wenig heißem Benzol gelöst, das Auskrystallisirende ( $\beta$ -Dinaphtyldichloräthyl) entfernt, die abfließende Lauge verdunstet und der Rückstand aus siedendem Alkohol gereinigt. Das so erhaltene  $\alpha$ -*Dinaphtyldichloräthyl*en ( $C_{10}H_7$ )<sub>2</sub>=C=CCl<sub>2</sub> läßt sich bei  $120^{\circ}$  trocknen, schmilzt bei 149 bis  $150^{\circ}$  und ist in Aether, Benzol und Chloroform leicht, in heißem Alkohol ziemlich löslich, aus welchem es in langen farblosen seideglänzenden Nadeln sich abscheidet. —  $\beta$ -*Dinaphtyldichloräthyl*en wird am leichtesten durch Destillation des mit Alkohol ausgekochten rohen Dinaphtyltrichloräthan gewonnen; aus heißem Benzol wird es gereinigt, woraus es in

kurzen prismatischen, bei 219° schmelzenden und über 300° siedenden Säulen anschießt. Es ist in Alkohol schwer, in Aether und Chloroform leichter, sehr leicht in Benzol und heifsem Naphtalin löslich. Mit rauchender Salpetersäure bildet sowohl diese Verbindung als auch die isomere  $\alpha$ - ein Tetranitroderivat, von welchen *Tetranitro- $\alpha$ -Dinaphtyldichloräthylen* bei 213 bis 214°, das *Tetranitro- $\beta$ -Dinaphtyldichloräthylen* bei 292 bis 293° schmilzt. — Das oben erwähnte *Dinaphtylacetylen* läßt sich am vortheilhaftesten durch Erhitzen bis zur schwachen Rothgluth eines Gemenges von 1 Thl.  $\beta$ -Dinaphtyldichloräthylen und 10 Thl. fein körnigem Natronkalk, dem noch Natronkalk (auf 25 cm Gemenge 10 cm) vorgelegt ist, in einer Glasröhre bereiten und zwar derart, daß man zunächst den Kalk und dann das Gemenge (nach dem geschlossenen Theil des Rohrs hin) erhitzt. Das gewonnene schwarze Destillat wird nach mehrfachem Rectificiren mit Aether ausgezogen, welcher den neuen Körper in nadelförmigen kleinen Krystallen von der Formel  $C_{22}H_{14}(C_{10}H_7-C\equiv C-C_{10}H_7)$  fallen läßt. Derselbe schmilzt bei 225° und destillirt oberhalb 360°. Aus Alkohol krystallisirt es in langen seidenglänzenden Nadeln; durch rauchende Salpetersäure wird es angegriffen. — *Dinaphtylanthrylen*  $(C_{10}H_8)_2=C_2$  bildet sich am leichtesten durch Erhitzen von  $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthan mit 15 Thl. Zinkoxyd bis zur dunklen Rothgluth analog der Darstellung des Dinaphtylacetylen und wird auch das Rohproduct durch Destillation und Auskochen mit Aether gereinigt. Aus Benzol umkrystallisirt und zwischen 280 und 300° sublimirt zeigt der neue Körper violett gefärbte bei 270° schmelzende Krystallblätter, die sich nur durch die *Pikrinsäure*-verbindung völlig reinigen lassen. Diese,  $C_{22}H_{12} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , ist krystallinisch.

H. Körner (1) beschrieb das *p-Dipropylbenzol* und einige Derivate desselben. Der Kohlenwasserstoff wurde bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von (1 Mol.) *p-Dibrom-*

(1) Ber. 1878, 1883.



*benzol* (89° Schmelzpunkt) (1) auf (3 Mol.) Propylbromid und (6 Mol.) Natrium, letzteres in dünnen Scheiben in Benzol vertheilt (10 g auf 25 g Dibrombenzol), während der Dauer von 24 Stunden erhalten. Zweckmäßig erhitzt man noch das so gewonnene Gemenge, mit 10 g Propylbromid auf 25 g Dibrombenzol versetzt, nachdem es am aufgerichteten Kühler durch Quecksilber abgesperrt ist, zwei Stunden lang auf 120° und fractionirt sodann das Reactionsproduct. Der neue Körper ( $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C_3H_7(1) \\ C_3H_7(4) \end{smallmatrix}$ ) siedet zwischen 220 und 222° und ist eine farblose, stark lichtbrechende, in Kältemischungen nicht erstarrende Flüssigkeit von aromatischem Geruch, leichter als Wasser und mit dessen Dämpfen leicht flüchtig. Durch Digestion mit rauchender Schwefelsäure bildet es *p-Dipropylbenzolsulfosäure*  $C_6H_3(C_3H_7)_2HSO_3$ , die aus dem *Bleisalz*  $[C_6H_3(C_3H_7)_2SO_3]_2Pb + H_2O$  dargestellt, feine perlmutterglänzende hygroscopische, bei 62° schmelzende Nadeln darstellt. Das Bleisalz krystallisirt in seidenglänzenden, concentrisch vereinigten Nadeln. Das *Baryumsalz*  $[C_6H_3(C_3H_7)_2SO_3]_2Ba + \frac{1}{2} H_2O$ , aus dem Bleisalz mittelst Schwefelsäure und Neutralisiren des Filtrats durch Baryumcarbonat erhalten, bildet zu kugeligen Gebilden vereinigte weisse Nadeln; das *Calciumsalz*  $[C_6H_3(C_3H_7)_2SO_3]_2Ca + 9 H_2O$ , dem vorhergehenden analog mittelst Calciumcarbonat bereitet, grosse, orthorhombische farblose glänzende Prismen, die durch zwei Domaflächen abgestumpft sind. — *Dinitro-p-dipropylbenzol*  $C_6H_3(C_3H_7)_2(NO_2)_2$  läßt sich durch Eintropfen von p-Dipropylbenzol in rauchende Salpetersäure unter Abkühlung darstellen. Aus Alkohol schießt es in grossen rechtwinkligen farblosen Tafeln mit abgestumpften Ecken an, vom Schmelzpunkt 65°. — Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. concentrirter Säure mit 3 Vol. Wasser) nach anhaltendem Kochen geht das Dipropylbenzol in *Propylbenzoesäure*  $C_6H_4(C_3H_7)COOH$  über, eine aus heissem Wasser in mikroskopischen monoklinen

(1) JB. f. 1869, 887 und f. 1871, 480.

sechseckigen, schiefrhombischen Prismen krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt  $140^{\circ}$ , die sich auch in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löst und sublimirbar ist. Das *Baryumsalz*  $[C_6H_4(C_2H_7)COO]_2Ba + 2H_2O$  zeigt atlasglänzende Tafeln, das *Calciumsalz*  $[C_6H_4(C_2H_7)COO]_2Ca + 3H_2O$  feine atlasglänzende Nadeln.

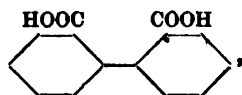
F. Landolph (1) stellte durch Einwirkung von *Fluorboräthyl*en (2) auf *Campher* einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{12}H_{12}$  dar. Die Reaction geht bei  $200$  bis  $220^{\circ}$  während zwölf bis achtzehn Stunden in einem verschlossenen Gefäße unter schwacher Kohlensäureentbindung vor sich; wobei zu beachten ist, daß die Einwirkung nicht länger von Statten gehe, weil sodann durch die entstehende Fluorwasserstoffsäure die Röhren zerbrechen. Das flüssige Rohproduct gießt man von der ausgeschiedenen Borsäure ab, fractionirt zur Reinigung zum Siedepunkte  $180$  bis  $220^{\circ}$ , wäscht diese Fraction mit warmem Wasser und destillirt von Neuem. Der reine Körper, *Methylpropyläthylbenzol* oder *Aethylenecymol* siedet zwischen  $185$  und  $190^{\circ}$  und ist eine ziemlich angenehm campherartig riechende Flüssigkeit.

R. Fittig und A. Schmitz (3) haben das von Fittig, Gräbe und Barbier (4) erhaltene *Diphenylenmethan* (*Fluoren*) genauer studirt. Die Darstellung des letzteren geschieht am besten durch Destillation eines innigen Gemisches aus Zinkstaub und Diphenylenketon (5) mit aufgeschüttetem Zinkstaub aus einer Röhre von bömischem Glase bei sehr langsam gesteigerter Temperatur. Das Rohproduct wird wieder destillirt. Den Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs fanden Sie den früheren Angaben ( $113$  bis  $114^{\circ}$ ) ziemlich gemäß zu  $112$  bis  $113^{\circ}$ , indess den Siedepunkt erheblich niedriger als früher ( $300$  bis  $305^{\circ}$ ) zu  $294$  bis  $295^{\circ}$ . *Diphenylenmethanpikrinsäure*  $C_{12}H_{10}$ ,  $C_6H_5(NO_2)_2OH$  schmilzt nach Ihnen bei  $79$  bis  $80^{\circ}$  (nach Barbier bei  $80$  bis  $82^{\circ}$ ). *Dibromdiphenylenmethan*  $C_{12}H_8Br_2$  scheint dimorph zu sein. Es

(1) Compt. rend. 88, 1267. — (2) JB. f. 1877, 825. — (3) Ann. Chem. 198, 184. — (4) JB. f. 1873, 374; f. 1874, 418 u. 414; f. 1876, 417. — (5) JB. f. 1872, 431; f. 1874, 414 u. 533.

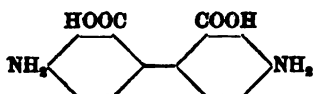
schmilzt zwischen 162 und 168° und zeigt die eine Modification, in welcher es Fittig und Schmitz im Gegensatz zu Barbier (1) erhielten, nach Arzruni (2) die monosymmetrische Combination  $m(110)\infty P$ ,  $q(011)P\infty$  und  $c(001)OP$  und manchmal noch  $b(010)\infty P\infty$ . Die Krystalle sind tafelförmig nach  $c(001)$ . Spaltbarkeit nach  $c(001)OP$  und eine weniger vollkommene nach  $b(010)\infty P\infty$ . Winkel  $(110) : (\bar{1}\bar{1}0) 57^\circ 42'$ ,  $(110) : (001) 79^\circ 48\frac{1}{2}'$ ,  $(011) (001) 34^\circ 20'$ .  $a : b : c = 0,5625 : 1 : 0,6974$ .  $\beta = 78^\circ 21'$ . Die Ebene der optischen Axen ist senkrecht zur Symmetrieebene, bildet aber mit der Achse  $c$  einen Winkel von  $36^\circ 21'$  im spitzen Winkel  $\beta$ . Die erste Mittellinie liegt in der Symmetrieebene, die zweite ist die Symmetrieaxe. Der stumpfe Achsenwinkel an zwei Platten nach  $b(010)$  in Oel gemessen beträgt für Natriumlicht  $2H_0 = 121^\circ 58'$ . — *Dinitrodiphenylenmethan* (3) bildet entgegengesetzt den Angaben Barbier's, nach dessen Vorschrift es übrigens dargestellt wurde, farblose, bei 199 bis 201° schmelzende Nadeln, die in siedendem Alkohol sehr schwer löslich sind. — Bei der Oxydation mittelst Chromsäureanhydrid in Eisessig nach dem von Barbier eingehaltenen Verfahren bildet sich *Diphenylenketon*. Ein von Barbier (4) beschriebenes *Chinon*  $C_{12}H_6O_2$  konnte nicht nachgewiesen werden. (Hiernach erscheint die Identität von Diphenylenmethan und Fluoren noch zweifelhaft.)

G. Schultz (5) erhielt aus der von Griefs (6) aus *m*-Oxybenzoesäure dargestellten *Diamidodiphenssäure* mittelst Ueberführung in die Tetrazoverbindung durch Einleiten von salpetriger Säure in das salpetersaure oder besser salzsaure Salz und darauf durch Jodwasserstoff in die *Dijoddiphenssäure*, nach Zersetzung der letzteren mit Natriumamalgam *Diphenssäure*. Hiernach besitzt die Diphenssäure die Structurformel :



- (1) JB. f. 1878, 874; f. 1874, 418 u. 414; f. 1876, 417. — (2) Ann. Chem. 1888, 188. — (3) Barbier, Dinitrofluoren, JB. f. 1876, 418. — (4) JB. f. 1874, 415. — (5) Ber. 1878, 215. — (6) JB. f. 1874, 774.

da der Diamidodiphenensäure, weil sie aus der Metanitrobenzoesäure nach Griess bereitet wird, die Constitution :



zukommt. Es ist aber damit zugleich (im Sinne der Structurlehre) erwiesen, daß für das *Phenanthren* die von Fittig und Ostermayer (1) aufgestellte Formel am Platz ist. — Die Dijoddiphenensäure ist ein gelber, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslicher Körper vom Schmelzpunkt gegen 280°.

O. Zeidler (2) untersuchte die im *Rohanthracen* vorkommenden Substanzen genauer. Das Anthracen wurde zuerst mit schwefelsäurehaltigem Wasser zweimal und darauf mit Essigäther bei gewöhnlicher Temperatur zweimal ausgezogen. Der danach verbleibende Rückstand, welcher im Wesentlichen aus Anthracen bestand, wurde zurückgestellt, während die durch Essigäther in Lösung gegangene Substanz durch Abdestilliren desselben gewonnen und mittelst Alkohol und Benzol weiter verarbeitet wurde derart, daß man ihn zunächst mit 40 grädigem Alkohol erwärmte, das Filtrat bei Seite stellte (I), den Rückstand mit Benzol erwärmte, abfiltrirte (II) und den jetzt noch verbleibenden Rückstand mit einer unzureichenden Menge heißen Benzols behandelte. Das kommende Filtrat (III) wie der Rückstand (IV) wurden gleichfalls zur Untersuchung gezogen. Aus dem Filtrat I läßt sich nach dem Abdunsten des Alkohols und Destilliren des Rückstandes eine von 260 bis 285° siedende Fraction gewinnen, die in einer möglichst geringen Menge heißen Alkohols gelöst, durch Abkühlen einen zwischen 100 und 150° schmelzenden Körper fallen läßt, von dem ein Theil in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Dieser erwies sich als bei 242° schmelzendes *Carbazol* (3), welches auch an der Pikrinsäureverbindung erkannt wurde. Der in Schwefelkohlenstoff lösliche

(1) In der JB. f. 1872, 898 erwähnten Abhandlung. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, 231. — (3) Gräbe und Glaser, JB. f. 1872, 654.

Theil kann durch die Pikrinsäureverbindung gereinigt werden. Zersetzt man diese durch Ammoniak, löst den Kohlenwasserstoff in Alkohol, setzt der kochenden Flüssigkeit Wasser bis zur beginnenden schwachen Trübung zu und gießt von einem sich abscheidenden Oel ab, so setzt sich (unter Wiederholung des Processes) aus dem verdünnten Alkohol *Phenanthren* an. Das Filtrat II wird vom Benzol durch Verdunsten befreit, der Rückstand mit Eisessig abgewaschen und mit Ligroin ausgesogen. Dieses liefs einen Theil ungelöst, der wahrscheinlich die Zusammensetzung  $C_{15}H_{10}$  besaß (Schmelzpunkt 102 bis 104°); der in Ligroin lösliche Theil enthielt einen Körper von der Formel  $C_{14}H_{10}$ , der zwischen 96 bis 97° (*Phenanthren*?) schmolz; er wurde durch Auflösen in Alkohol, Ausfällen mit Wasser als Oel und Umkrystallisiren des letzteren aus Alkohol gereinigt. Das Filtrat III giebt mit einer heifs gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Benzol eine Pikrinsäureverbindung, die man fractionirt auskrystallisiren läßt. Aus den ersteren Fractionen, die durch Ammoniak zerlegt, aus Alkohol umkrystallisirt und von Neuem in die Pikrinsäureverbindung verwandelt werden, läßt sich sodann durch erneute Zerlegung ein bei 115° schmelzender, in glänzenden grossen, nicht fluorescirenden Blättern krystallisirender Körper von der Formel  $C_{16}H_{12}$  erhalten, das *Pseudophenanthren* (1). Dieses giebt eine bei 147° schmelzende *Pikrinsäureverbindung*, die in hellrothen Nadeln krystallisirt und durch Oxydation in ein bei 170° schmelzendes, gelbes, schlecht sublimirendes, in Alkohol und Benzol leicht lösliches *Chinon* übergeht. Der Rückstand IV besteht aus *Carbazol*, das durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Verwandeln in die Pikrinsäureverbindung gereinigt werden kann. — Das *englische Bohanthracen* giebt nach Zeidler den vorhergehenden ähnliche Resultate; aus dem Filtrate II werden aus einem in Alkohol schwer löslichen Antheile, der mittelst Ligroin fractionirt krystallisirt werden kann, eine Reihe von 189° allmählich bis 196° schmelzende Fractionen erhalten, die einen

(1) Vgl. Gräbe, JB. f. 1874, 545.

Kohlenwasserstoff von der wahrscheinlichen Formel  $C_{14}H_{10}$  (*Synanthron*) darstellen (1). Derselbe liefert mittelst Lösen in Schwefelkohlenstoff und Hinzufügen von Brom ein *Dibromsubstitutionsproduct* ( $C_{14}H_8Br_2$ ), das in hellgelben mikroskopischen Nadeln krystallisirt, unzersetzt sublimirbar ist und bei  $175^{\circ}$  schmilzt. In Benzol und Theerölen ist es leichter als Dibromanthracen, in heißem Alkohol ziemlich reichlich löslich. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es allmählich in ein daraus durch Wasser fällbares sähes Harz verwandelt, aus dem sich nichts Krystallinisches mehr gewinnen läßt. Durch Oxydation konnten bis jetzt keine glatten Resultate erhalten werden.

G. Goldschmidt (2) hat Seine (3) Untersuchungen über das *Idryl* ausführlicher veröffentlicht.

B. Fittig und F. Gebhard (4) haben den von Ihnen (5) beschriebenen Verbindungen des *Fluoranthens* noch ein paar neue hinzugefügt. Nach Groth (6) krystallisirt das letztere monosymmetrisch mit dem Achsenverhältniß  $a : b : c = 1,495 : 1 : 1,025$ ;  $\beta = 82^{\circ}50'$  und bildet es sehr dünne Blättchen nach  $c = 0P$ ,  $r = +P\infty$ ,  $p = \infty P$ , welche nach der Symmetrieachse stark verlängert sind. Annähernd gemessen sind  $p : p = 68^{\circ}$ ,  $p : c = 86^{\circ}$ ,  $r : c = 36\frac{1}{2}^{\circ}$ . Spaltbar nach  $0P$ , optische Achsenebene parallel der Symmetrieebene, erste Mittellinie fast senkrecht zu  $0P$ . Die Krystalle besitzen starke Doppelbrechung. — *Dibromfluoranthen* ( $C_{16}H_8Br_2$ ) bildet sich durch Eintragen von Brom in eine Auflösung des Kohlenwasserstoffs in Schwefelkohlenstoff und läßt sich aus letzterem reinigen. Hieraus krystallisirt es in hellgelblich grünen glänzenden, zwischen  $204$  und  $205^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, die in Alkohol, Aether und Eisessig sehr schwer, leichter in heißem Schwefelkohlenstoff löslich sind. — Neben der beschriebenen Diphenylenketoncarbonylsäure bildet sich bei der Oxydation des Fluoranthens mittelst Chromsäure ein *Fluoranthenchinon* in rothen bei  $187$  bis  $188^{\circ}$

(1) Vgl. Fritzsche, *Photogen und Phosgen*, JB. f. 1868, 408. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 70, 319. — (3) JB. f. 1877, 888. — (4) Ann. Chem. 192, 142. — (5) JB. f. 1877, 890. — (6) Ann. Chem. 192, 145.

schmelzenden Nadeln, welches in dem in kohlen. Natrium unlöslichen Oxydationsproduct sich vorfindet. — Trägt man die *Diphenylketoncarbonsäure* in schmelzendes Kaliumhydroxyd ein, so entsteht *Isodiphensäure*  $C_{12}H_8(COOH)_2$ , die aus Wasser sich reinigen läßt. Dieselbe bildet kleine farblose, in kaltem Wasser fast nicht, in siedendem schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt  $216^\circ$ . *Isodiphens. Baryum*  $C_{14}H_8O_4Ba + 6H_2O$  krystallisirt schwierig aus Wasser, in dem es leicht, aber langsam löslich ist, in durchsichtigen Prismen. — *Isodiphens. Calcium*  $C_{14}H_8O_4Ca + 2H_2O$  ist ein weißes Salz. — *Isodiphens. Silber*  $C_{14}H_8O_4Ag_2$  bildet einen weißen, in siedendem Wasser wenig löslichen Niederschlag. — Durch Erhitzen mit Kalk wird die Isodiphensäure wie die Diphensäure in *Diphenylketon* (1) verwandelt. — Atterberg (2) giebt dem *Fluoranth* die Formel  $C_3H_2=(C_6H_5)_2=CH_2$ .

Der in diesem Bericht: aromatische Alkohole erwähnte Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{10}$  aus Styrolenalkohol (3) geht nach weiteren Untersuchungen von A. Breuer und Th. Zincke (4) bei der Oxydation durch Chromsäure in das *Chinon*  $C_{16}H_{10}O_2$  über, welches mittelst wässrigem oder alkoholischem Kali in das *Oxychinon*  $C_{16}H_{10}O_3$  verwandelt wird. Dieses läßt sich am besten durch Erwärmen mit wässrigem Alkali bis zur Lösung und Ausfällen nach dem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure erhalten, sowie aus Alkohol umkrystallisiren, woraus es in langen goldglänzenden durchsichtigen Nadeln oder dickeren Prismen, welche bei auffallendem Licht schwachen Dichroismus zeigen, anschießt. Es schmilzt zwischen  $143,5$  und  $144,5^\circ$ , sublimirt schwierig unter theilweiser Zersetzung und löst sich leicht in heißem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, weniger in Ligroin, Essigsäure und kaltem Alkohol. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, aus welcher Lösung es durch Wasser unverändert ausgeschieden wird. Das Oxychinon bildet mit Alkalien,

(1) JB. f. 1872, 421. — (2) Ber. 1878, 1234. — (3) JB. f. 1877, 532. — (4) Ber. 1878, 1995.

den Erdalkalien Baryt und Strontian, sowie den Basen der schweren Metalle beständige Verbindungen von der Formel  $C_{16}H_9(OR)_2$ . Die Schwermetallverbindungen stellen violette, rothe oder dunkle Niederschläge vor. Das *Acetylderivat*  $C_{16}H_9(OC_2H_5O)_2$  krystallisirt in kleinen gelben durchsichtigen, bei 110 bis 111° schmelzenden sechseitigen Tafeln, die in Alkohol sowie den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln sich leicht auflösen. Das *Benzoylderivat*  $C_{16}H_9(OC_7H_5O)_2$  erscheint in größeren gelben monoklinen, bei 120 bis 121° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslichen Krystallen. Von wässeriger schweflicher Säure wird das Oxychinon in ein *Oxychinhydron* übergeführt, ein aus Benzol leicht krystallisirender, in dicken stahlblauen Blättern oder Nadeln vom Schmelzpunkt 154 bis 155° erscheinender Körper. Verwendet man Zinnchlorür oder Jodwasserstoffsäure zur Reduction, so entsteht ein *Oxyhydrochinon* in bei 72 bis 73° schmelzenden Nadeln, die im trocknen Zustande beständig sind, sich aber bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol leicht in das Oxychinon zurückverwandeln. — Versetzt man eine alkoholische Lösung des Chinons mit *Ammoniak*, so erhält man nach dem Auskrystallisiren und Fällen der Mutterlange durch Wasser rothe Massen, welche aus Alkohol gereinigt die Formel  $C_{16}H_{11}O_2N$  besitzen, während in der wässerigen Flüssigkeit ein Ammonsalz des Chinons verbleibt. Der neue Körper krystallisirt in flachen glänzenden rubinrothen, bei 173,5 bis 174° schmelzenden Blättern, die unzerstört sich sublimiren lassen und in Benzol wie Chloroform sehr leicht, in Petroleumäther, kaltem Alkohol und Eisessig wenig löslich sind. Durch Natronlange wird der Körper unter Ammoniakentbindung in das Oxychinon verwandelt. Derselbe giebt mit Essigsäureanhydrid bei 150 bis 160° ein *Diacetylderivat*, wodurch es möglich erscheint, daß ihm die Constitution  $C_{16}H_9(OH)\left\{\begin{smallmatrix} O \\ NH \end{smallmatrix}\right.$  zukommt. Letzteres krystallisirt in langen glänzenden goldgelben Nadeln, schmilzt bei 200 bis 201° und ist in Chloroform und Benzol leicht, in Petroleumäther, Aether, Alkohol und kaltem Eisessig schwer löslich. Dieses Acetylderi-



rat liefert sowohl durch Alkalien als namentlich auch durch rauchende Salzsäure das Oxychinon  $C_{16}H_{10}O_8$ . — Zur Aufklärung der Constitution des Kohlenwasserstoffs  $C_{16}H_{10}$  haben Brenner und Zincke sowohl diesen als das Chinon als das Oxychinon einer durchgreifenden Oxydation mittelst chroms. Kalium und Schwefelsäure unterworfen. Abweichend von dem Verhalten gegen Chromsäure liefert dabei der Kohlenwasserstoff durch längere Einwirkung *Benzoesäure*; das Chinon geht sehr leicht in diese Säure über, während das Oxychinon sowohl durch die Chromsäuremischung als übermangans. Kalium neben Benzoesäure noch *Phialsäure* giebt. Diese Thatsachen sprechen einigermaßen für die Constitution des Kohlenwasserstoffs  $= (C_6H_5)_2-C_4H_4$ .

Durch Einwirkung von Cymol auf Benzylchlorid bei Gegenwart von Zink erhielt G. Mazzara (1) das *Benzylcymol*  $C_{16}H_{18}$ .  $C_6H_5CH_2$ ) vom Siedepunkt 296 bis 297°. Es ist in Wasser nicht, hingegen löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und hat das spec. Gewicht 0,98701 bei 0°. Rauchende Schwefelsäure bildet, am besten bei der Temperatur des Wasserbades, mit dem Benzylcymol eine *Disulfosture*  $C_{17}H_{18}(SO_3H)_2$ .

Offenbar denselben Kohlenwasserstoff stellte K. Weber (2) aus Cymel und Benzylchlorid mittelst der von Zincke (3) angegebenen Methode dar. Es wurde zweckmäßig befunden, das Cymol (welches aus 2 Mol. Campher und 1 Mol. Phosphorsäureanhydrid bereitet war (4)) und Benzylchlorid zu gleichen Theilen unter Zusatz von wenig Zinkstaub (100 g Gemisch mit einer Messerspitze voll) am Rückflusskühler so lange zu erhitzen, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Das flüssige Rohproduct wird darauf fractionirt. Der neue Körper  $C_6H_5-CH_2-C_{10}H_{12}$  ist eine bei 308° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,9685 bei 15°. Er geht durch Oxydation mit Chromsäuregemisch in *Benzoylterephthalsäure*  $C_6H_5-CO-C_6H_4(COOH)_2$  über, eine in Wasser und Toluol fast völlig unlösliche, in Alkohol und Aether

(1) Gazz. chim. ital. 1878, 8, 508. — (2) Inauguraldissertation, Marburg 1878. — (3) JB. f. 1871, 485; f. 1878, 849, 874, 689. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 862.

leicht lösliche, über  $290^{\circ}$  schmelzende Säure. Aus dem schmierigen Rohproduct wird dieselbe am besten nach dem Trocknen des letzteren an der Luft durch Behandeln mit Toluol, welches die Verunreinigungen auflöst, gereinigt und aus dem *Baryumsalz* abgeschieden. Dieses läßt sich vortheilhaft durch allmählichen Zusatz von Alkohol zur wässerigen Lösung rein darstellen. Es bildet körnige, in Wasser schwer lösliche Krystalle von der Formel  $C_{15}H_9O_5Ba$ ,  $5H_2O$ . Das *Calciumsalz*  $C_{15}H_9O_5Ca$ ,  $H_2O$  zeigt ein ähnliches Aeußere. Der *Methyläther*  $C_{15}H_9O_5(CH_3)_2$ , aus dem Silbersalz bereitet, bildet bei  $100$  bis  $101^{\circ}$  schmelzende weiße Nadeln, der *Äthyläther* quadratische Prismen von demselben Schmelzpunkt. — Durch Zink und Salzsäure wird die Benzoylterephthalsäure zu einer *Säure* reducirt, dessen *Calciumsalz*  $C_{20}H_{15}O_6Ca + 8H_2O$  als körniges Pulver erscheint; durch Natriumamalgam zu einer solchen, die ein *Baryumsalz*  $C_6H_5-CH_2-C_6H_4(COO)_2Ba$  (weißes, in Wasser und Alkohol lösliches Pulver) der *Benzylterephthalsäure* bildet.

H. Schmidt und G. Schultz (1) erhielten durch Behandeln von Paradiphenylbenzol (2) mit rauchender Salpetersäure *Trinitroparadiphenylbenzol*  $[C_{18}H_{11}(NO_2)_3]$  vom Schmelzpunkt  $190^{\circ}$ . Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in langen weißen Nadeln. Wird die Nitrirung in Eisessig vorgenommen, so entsteht hauptsächlich *Dinitrodiphenylbenzol*, ein bei  $264^{\circ}$  schmelzender, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sowie in Eisessig, selbst in heißem, schwer löslicher Körper.

W. Hemilian (3) erhielt *Diphenylenphenylmethan* durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf in Benzol gelösten Fluorenalkohol. Man erhitzt zu dem Ende  $12$  g  $P_2O_5$  mit einer gesättigten Lösung von  $10$  g Fluorenalkohol in Benzol  $5$  Stunden lang auf  $140$  bis  $150^{\circ}$  im geschlossenen Rohr. Nachdem das Reactionsproduct mit Wasser gewaschen und das überschüssige Benzol daraus auf dem Wasserbade entfernt, wird es destillirt

(1) Ber. 1878, 1755. — (2) JB. f. 1876, 371 und Riese, JB. f. 1870, 559. — (3) Ber. 1878, 202; Bull. soc. chim. [2] 22, 371 (Corresp.).

und das erstarrte Destillat aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Der reine Körper  $[(C_6H_4)_2=CH \cdot C_6H_5]$  bildet feine lange seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt  $145,5^\circ$ , die in Alkohol und Aether schwer, in Benzol und heissem Wasser leicht löslich sind. — Derselbe stellte *Diphenyltolylmethan*  $[(C_6H_4)_2=CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]$  auf analoge Weise mittelst Toluol aus Fluorenalkohol dar. Dasselbe krystallisirt in feinen seidenglänzenden bei  $128^\circ$  schmelzenden Nadeln, die sich gegen Lösungsmittel der obigen Verbindung gleich verhalten und sich wie letztere mit Pikrinsäure nicht verbinden. — Das gleiche, oben beschriebene *Diphenylphenylmethan* hat W. Hemilian (1) aus *Triphenylmethanchlorid*  $(C_6H_5)_3CCl$  durch Erwärmen über  $200^\circ$  erhalten. Letzteres bildet sich aus Triphenylcarbinol (2) und Phosphorpentachlorid zu gleichen Molekülen bei gewöhnlicher Temperatur. Nachdem das Phosphoroxychlorid von der Rohmasse freiwillig abdestillirt ist, erhitzt man zur Gewinnung des Kohlenwasserstoffs den Rückstand in einer Retorte. Das Diphenylphenylmethan wird durch Chromsäuremischung in  $\beta$ -Benzoylbenzoesäure (3) verwandelt.

Das von Jäger (4) dargestellte *Dithymyläthan* ist auch von Steiner (5) aus Thymol und Paraldehyd erhalten und von Demselben *Dithymoläthan* benannt worden. Zur Darstellung des letzteren versetzt man eine Lösung von 50 Thl. Thymol in 10 Thl. Paraldehyd zu kleinen Antheilen mit einem Gemisch von gleichen Volumen Zinnchlorid und Chloroform unter beständigem Schütteln und Abkühlen. Das Hinzufügen von Zinnchlorid wird so lange fortgesetzt, als noch eine geringe Erwärmung stattfindet und bis die Masse weisse Dämpfe auszustoßen beginnt. Nachdem die zäh gewordene Masse einige Stunden gestanden hat, bringt man Wasser hinzu, destillirt das Chloroform ab, entfernt aus dem Rückstande das Thymol durch Wasserdampf und krystallisirt endlich die hinterbliebene Masse nach dem Trocknen aus siedendem Benzol. Nach Steiner schmilzt das Dithymol-

(1) Ber. 1878, 887; Bull. soc. chim. [2] 33, 24 (Corresp.). — (2) JB. f. 1874, 448. — (3) JB. f. 1874, 667. — (4) JB. f. 1877, 602. — (5) Ber. 1878, 287.

äthan bei 185°; es krystallisirt aus Alkohol in grossen Tafeln, aus Benzol in Nadeln und ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Methylalkohol, Aether und Chloroform, schwer in kaltem Benzol sowie fast nicht löslich in kochendem Petroleumäther. — *Diacetyldithymoläthan*  $C_{28}H_{34}O_4$ , mittelst Essigsäureanhydrid bei 160° während tagelanger Einwirkung erhalten, krystallisirt aus Alkohol in kleinen farblosen bei 100° schmelzenden, unzersetzt destillirenden, in Wasser nicht löslichen Nadeln. Dieselben sind in Alkohol und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. — *Dibenzoyldithymoläthan*  $C_{26}H_{32}O_4$  wird analog dem vorhergehenden Körper mittelst Benzoylchlorid bei 150° erhalten. Der Körper krystallisirt in Nadeln, die bei 190° schmelzen und sich im übrigen dem Diacetylderivat gegen Lösungsmittel ähnlich verhalten. — *Diäthyläthyläthan*  $C_{26}H_{38}O_2$  bereitet man derart, dass man Dithymoläthan in Alkohol auflöst, mit der berechneten Menge Jodäthyl und Aetzkali im Rückflusskühler mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt, die alkoholische Lösung von Alkohol befreit, in Wasser gießt, um das Jodkalium zu entfernen und die abgeschiedene weisse Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Der neue Körper bildet bei 72° schmelzende Nadeln, welche bei 100° Alkohol verlieren und sodann allmählich porcellanartig werden. — Durch *Oxydation* von Dithymoläthan mittelst Braunstein und Schwefelsäure erhält man einen Körper von den Eigenschaften des *Thymochinons* (1). Derselbe bildet sich auch durch gleiche Behandlung aus *Diacetyldithymoläthan*.

Albright, Mangan und Woolworth (2) haben nach der von Friedel und Crafts (3) angegebenen Methode das *Hexäthylbenzol* bereitet. Dasselbe krystallisirt in monoklinen Prismen, schmilzt bei 123° und kocht bei 286°. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt es.

C. Engler (4) hat zwei neue Bildungsweisen des *Tetraphenyläthans* (5) beschrieben. Dieses entsteht einerseits aus

(1) JB. f. 1871, 537. — (2) Compt. rend. 88, 887. — (3) JB. f. 1877, 320. — (4) Ber. 1878, 926. — (5) JB. f. 1876, 480 und dieser JB. : Ketone.

Benzophenonsulfid (1) mittelst Kupfer, andererseits aus Diphenylchlormethan mittelst Natrium. Für die erstere Darstellung, welche sich namentlich für die Gewinnung größerer Mengen eignet, trägt man das Sulfid bis zur Sättigung in kochenden Alkohol ein und kocht die Lösung mehrere Stunden lang am Rückflusskühler mit durch Zink gefälltem Kupfer. Auch läßt sich das Sulfid mit dem zehnfachen Gewicht Kupfer aus einer Retorte destilliren. Für die Darstellung aus *Diphenylchlormethan*  $(C_6H_5)_2CHCl$ , welches durch Einleiten von trockner Salzsäure in abgekühltes Benzhydrol entsteht, löst man ersteres in Benzol, trägt Natrium ein und kocht etwa 4 Stunden damit am Rückflusskühler. Das Tetraphenyläthan krystallisirt besonders gut aus Chloroform, worin es sich wie in Schwefelkohlenstoff leicht löst. Engler giebt demselben die *Constitutionsformel*  $(C_6H_5)_2=C_2H_2=(C_6H_5)_2$  (2).

Lauenstein und Klotz (3) haben einige Derivate des *Tetraphenyläthans* (4) beschrieben. *Tetraphenyläthansulfosäure* bildet sich aus dem Kohlenwasserstoff durch Erwärmen mit englischer Schwefelsäure. Das *Baryumsalz*  $C_{26}H_{18}(SO_3)_4Ba_2$  stellt eine leicht lösliche krystallinische Masse dar, die freie Säure scheidet sich aus Alkohol in Krystallen ab. Das *Phenol*  $C_{26}H_{18}(OH)_4$  entsteht aus der Sulfosäure durch Schmelzen mit Kali. Es bildet nach der Entfärbung durch Thierkohle aus Alkohol, dem bis zur Trübung Wasser hinzugesetzt wird, umkrystallisirt schwach gelblich gefärbte, bei  $248^\circ$  schmelzende Blättchen. Ein *Tetra-nitroderivat*  $C_{26}H_{18}(NO_2)_4$  erhält man durch Nitriren in der Kälte, welches aus Anilin in Krystallen anschießt. Dasselbe läßt sich in ein Amidoderivat überführen.

(1) Dieser JB. : Ketone. — (2) Dieser JB. : Ketone. — (3) Ber. 1878, 929. — (4) Siehe den vorigen Artikel.

## Halogenverbindungen der Fettreihe.

O'Neill F. Kelly (1) unterwarf *Dichlorhydrin* und *Epichlorhydrin* sowie *Allylalkoholdibromür*  $C_3H_5Br_2OH$  (2) der Einwirkung von *Chlorkohlensäureäther* bei Gegenwart von 1 procentigem Natriumamalgam. Im letzteren Falle erhielt Er keine glatten Umsetzungsproducte, sondern die Reaktionsmasse enthielt hauptsächlich Kohlensäureäther und Propylenbromür, dagegen bildet sich aus Dichlorhydrin der Körper  $C_6H_{10}Cl_2O_2$ , aus Epichlorhydrin  $C_6H_{10}O_2$ . Jenen ( $C_6H_{10}Cl_2O_2$ ) stellt man am besten durch Erhitzen von 54 g Chlorkohlensäureäther, 32 g Dichlorhydrin und 2,4 kg 1 procentigem Natriumamalgam in einem Salzbad dar. Die Reaction geht unter Entbindung von Kohlensäure und Kohlenoxyd sowie wenig Aethylen vor sich; der aus dem Rohproduct durch Eingießen in Wasser, Trocknen und Rectificiren des sich abscheidenden Oels gewonnene neue Körper siedet zwischen 225 und 230° und wird durch wässeriges Kali nur schwierig unter Bildung von Glycerin verseift. Derselbe entsteht wahrscheinlich auch als erstes Product durch Einwirkung der erwähnten Körper für sich, ohne Natrium; allein versucht man, ihn auf diese Weise zu erhalten, so zerlegt er sich dabei sogleich unter Bildung von Kohlensäure und Aethylen. Er besitzt deshalb sehr wahrscheinlich die Constitution  $COH.(CH_2Cl)_2.COOC_2H_5$ . — Epichlorhydrin (46 g auf 54 g Chlorkohlensäureäther und 2,6 kg 1 procentiges Natriumamalgam) reagirt gleichfalls unter Abscheidung von Kohlensäure und Kohlenoxyd; der neue Körper  $C_6H_{10}O_2$  siedet zwischen 145 und 150° und hat das spec. Gewicht 0,9931 bei 21,5°. Mit wässerigem Kali verseift er sich langsam zu Allylalkohol; hiernach besitzt er sehr wahrscheinlich die Constitution  $\left( \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH \end{array} > O \right) - CH_2 - COOC_2H_5$ . Er ist daher nicht als der Aether der von Hartenstein (3) beschriebenen Epihydrincarbonssäure zu betrachten.

(1) Bull. soc. chim. [2] 30, 488; Chem. News 37, 371. — (2) JB. f. 1870, 456; f. 1872, 500. — (3) JB. f. 1873, 566.

E. Demole, und H. Dürr (1) haben verschiedene *Halogenderivate* der Oxydation mittelst freien Sauerstoffs ausgesetzt und dabei Folgendes beobachtet: *Dichloräthyl*en  $C_2H_4Cl_2$  wird unter Bildung saurer Dämpfe oxydirt; *Chlorbromäthyl*en  $CHCl-CHBr$  (2) (aus Monochloräthyl $en$   $C_2H_5Cl$  mittelst Brom und spätere Behandlung des gebildeten Productes  $C_2H_4ClBr$ , mit Kali bereitet) liefert unter Wärmeentbindung neben einer kleinen Menge einer bei  $140^\circ$  siedenden Flüssigkeit den Körper  $C_2H_4ClBrO$ , der zwischen  $128$  und  $132^\circ$  destillirt. Dieser erwies sich als ein Gemenge von Chloracetyl $bromid$  und Bromacetyl $chlorid$ , da er durch Behandlung mit Wasser bei  $100^\circ$  ein Gemisch von Chlor- und Bromessigsäure und durch Alkohol ein solches der Aether der beiden letzteren gab. *Bromamyl*en giebt mit freiem Sauerstoff kein Oxydationsproduct. — Im Anschlusse an diese Untersuchungen erwähnen Dieselben eines festen *Chlorbromäthyl*ens  $(CHCl-CHBr)_n$ , welches durch Liegen an der Luft aus dem flüssigen sich bildet und offenbar ein *Polymeres* desselben darstellt.

M. Simpson (3) stellte *Chlorbromderivate* der *Olefine* durch Einleitung von diesen in eine *Chlorbromlösung* dar, welche in folgender Weise bereitet wurde. 31 g Brom werden in 120 g einer Mischung von gleichen Vol. starker unterchloriger Säure und Wasser gelöst und wird in diese mit Eis abgekühlte Lösung Chlor bis zur Sättigung geleitet. *Äthyl*en liefert auf diese Weise behandelt *Chlorbromäthyl*en  $(C_2H_4ClBr)$  (4) vom Siedepunkte  $108$  bis  $110^\circ$ . — *Propyl*en bildet *Chlorbrompropyl*en  $(C_3H_6ClBr)$  (5) vom Siedepunkte  $118$  bis  $120^\circ$ . — *Chlor*dibromallyl  $(C_3H_5Br_2Cl)$  wird aus Allylbromid bereitet durch Zusammenbringen mit der Chlorobromlösung bei Lufttemperatur während zwei oder drei Tage. Es siedet bei  $197$  bis  $199^\circ$ . — *Dichlorbromallyl*  $(C_3H_5Cl_2Br)$  entsteht aus Allylchlorid (6) bei einer

(1) Ber. 1878, 1802; Bull. soc. chim. [2] 30, 6; N. Arch. ph. nat. 63, 40. — (2) JB. f. 1864, 482. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 27, 118. — (4) JB. f. 1872, 305; f. 1876, 804 u. 837. — (5) JB. f. 1870, 419 u. 447. — (6) im Original steht Allylbromid, offenbar ein Druckfehler (F.).

Temperatur von etwas unter  $100^{\circ}$  und siedet zwischen  $180$  und  $187^{\circ}$ .

Nach A. Eltekoff (1) werden allgemein die Halogenverbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Wasser und Bleioxyd zunächst in die Glycole und sodann je ihrer Structur nach in Aldehyde oder Ketone übergeführt (2). Diese Angaben stehen im Widerspruch mit den früheren Eltekoff's (3) und Linnemann's (4), nach welchen bei dieser Reaction die Chlortüre sich anders als die Bromtüre verhalten sollten. Die hier besprochenen Versuche Eltekoff's wurden an *Propylenchlorür*, *Propylenbromür*, *Isobutylbromür*, *Trimethyläthylbromür*, *Pseudobutylbromür* und *Hexylbromür*  $[(CH_3)_2.CBr.CBr.(CH_3)_2]$  ausgeführt. Je nach der Dauer der Einwirkung werden daher die Halogenverbindungen durch Wasser und Bleioxyd neben den Glycolen größere oder geringere Mengen der anderen Körper bilden. Durch Erhitzen einer schwachen wässerigen *Propylenglycollösung* auf  $180$  bis  $190^{\circ}$  wurde ein Gemenge von *Aceton* und *Propylaldehyd* erhalten. — *Trimethyläthylbromür* giebt bei der Reaction *Isopropylmethylketon* fast ohne Nebenproducte, welches sich daraus erklärt, daß nach besonderen Versuchen selbst wasserfreies *Amylglycol* (zum Unterschied von dem Verhalten von Aethylen- und Propylenglycol), das offenbar als Zwischenproduct auftritt, durch Erhitzen auf  $220^{\circ}$  in Wasser und Isopropylmethylketon zerfällt. — *Pseudobutylbromür* giebt *Methyläthylketon*, *Hexylbromür* *Pinakolin*. — Die in Rede stehende Reaction wird nach Eltekoff bei der Bestimmung der Structur der Olefine zu verwerthen sein. — Diesen Untersuchungen entgegen hat Flawitzky (5) durch Einwirkung von Wasser auf Propylenglycol nur Propylaldehyd erhalten.

J. Denzel (6) erhielt durch Bromiren von *Chloräthyl*

(1) Ber. 1878, 989, 991 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 22, 536. — (2) Vgl. Nevoldé, JB. f. 1876, 889 und Flawitzky, JB. f. 1877, 534, sowie Kaschirsky, JB. f. 1877, 522. — (3) JB. f. 1878, 801, wo der Name, wie im bezügl. Original, Jeltékow steht. — (4) JB. f. 1878, 815. — (5) Bull. soc. chim. [2] 22, 535. — (6) Ber. 1878, 1789.



folgende Körper :  $\alpha$ -Chlorbromäthan  $\text{CH}_3\text{-CHBrCl}$ , eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 84 bis  $84,5^\circ$  bei 750 mm Druck für  $15^\circ$  und dem spec. Gewicht 1,666 bei  $16^\circ$ , die bei  $-20^\circ$  nicht erstarrt. —  $\alpha$ -Chlordibromäthan  $\text{CH}_3\text{-CBr}_2\text{Cl}$  bildete eine zwischen  $123$  und  $124^\circ$  siedende Flüssigkeit bei 753 mm für  $16^\circ$  und hat das spec. Gewicht 2,134 bei  $16^\circ$ . Bei  $-20^\circ$  erstarrt es nicht. —  $\beta$ -Chlordibromäthan  $\text{CH}_3\text{Br-CHBrCl}$  siedet zwischen  $162,5$  und  $163^\circ$  und erstarrt nicht bei  $-20^\circ$ ; spec. Gewicht 2,268 bei  $16^\circ$ . —  $\alpha$ -Chlortribromäthan  $\text{CH}_3\text{Br-CBr}_2\text{Cl}$  hat den Siedepunkt zwischen  $200$  und  $201^\circ$  (wobei ein wenig Zersetzung eintritt) bei 735 mm für  $14^\circ$  und das spec. Gewicht 2,602 bei  $16^\circ$ ; es erstarrt nicht bei  $-20^\circ$ . —  $\alpha$ -Chlortetrabromäthan  $\text{HBr}_2\text{C-CBr}_2\text{Cl}$  stellt einen krystallinischen, zwischen  $32$  und  $33^\circ$  schmelzenden Körper dar vom Siedepunkt  $200$  bis  $205^\circ$  unter einem Drucke von 285 mm und dem spec. Gewicht 3,366 bei  $16^\circ$ . — Durch Bromiren von Äthylidenchlorid erhält man die folgenden Verbindungen. —  $\alpha$ -Dichlorbromäthan  $\text{CH}_3\text{-CBrCl}_2$  siedet zwischen  $98$  und  $99^\circ$  bei 758 mm für  $16^\circ$ , hat das spec. Gewicht 1,752 bei  $16^\circ$  und erstarrt bei  $-20^\circ$  nicht. —  $\alpha$ -Dichlordibromäthan  $\text{CH}_3\text{Br-CBrCl}_2$  ist eine gelb gefärbte, zwischen  $176$  und  $178^\circ$  destillirende Flüssigkeit, die am Lichte farblos wird, bei  $-20^\circ$  nicht erstarrt und das spec. Gewicht 2,270 bei  $16^\circ$  besitzt. —  $\alpha$ -Dichlortribromäthan  $\text{CHBr}_2\text{-CBrCl}_2$  destillirt zwischen  $215$  und  $220^\circ$  und erstarrt bei  $-20^\circ$  nicht. — Läßt man auf das oben beschriebene  $\alpha$ -Chlordibromäthan alkoholisches Kali einwirken so erhält man  $\alpha$ -Chlorbromäthylen  $\text{CH}_2\text{-CBrCl}$ , welches sich nach dem Destilliren (Siedepunkt zwischen  $62$  und  $63^\circ$ ) sehr rasch in einen amorphen festen Körper verwandelt, der sich auch beim Stehen der Verbindung über Choralcium abscheidet. —  $\beta$ -Chlordibromäthan geht durch das gleiche Reagens in den nämlichen Körper über. —  $\alpha$ -Chlortribromäthan geht durch alkoholisches Kali in  $\alpha$ -Chlordibromäthylen über, welches zwischen  $141$  und  $142^\circ$  siedet, das spec. Gewicht 2,275 bei  $16^\circ$  besitzt und bei  $-20^\circ$  nicht erstarrt. —  $\alpha$ -Dichlordibromäthan verwandelt sich durch das Kali in  $\alpha$ -Dichlorbromäthylen  $\text{CHBr-CCl}_2$ , welches bei  $114$  bis  $116^\circ$  siedet (740 mm bei  $17^\circ$ ), das spec. Gewicht 1,906 bei  $16^\circ$  hat

und bei  $-20^{\circ}$  nicht fest wird. — Aus  $\alpha$ -Dichlortribromäthan entsteht  $\alpha$ -Dichlordibromäthylen  $\text{CBr}_2=\text{CCl}_2$ . — Bromäthyl lässt sich durch Brom überführen in die Körper:  $\alpha$ -Dibromäthan  $\text{CH}_3\text{-CHBr}_2$  (Siedepunkt  $109$  bis  $110^{\circ}$  bei  $751$  mm für  $13^{\circ}$ ) und wahrscheinlich auch  $\alpha$ -Tribromäthan  $\text{CH}_3\text{-CBr}_3$  (Siedepunkt  $187$  bis  $188^{\circ}$  bei  $721$  mm für  $15^{\circ}$ ).

E. Demole (1) erhielt durch Einwirkung von gasförmigem Sauerstoff auf Dibromäthylen  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$  statt eines Aethylenoxyd-derivats Bromacetylbromid  $\text{CH}_3\text{Br-COBr}$ . Man schüttelt zu dem Ende  $50$  g Aethylenbromür mit trockenem Sauerstoff in einem  $100$  ccm fassenden Gefäß und bringt nach der Absorption, welche unter Wärmeentbindung bis zu  $55^{\circ}$  vor sich geht, von Neuem Sauerstoff hinzu. — Flüssiges Tribromäthylen  $\text{C}_2\text{HBr}_3$  (2) geht auf dieselbe Weise in Dibromacetylbromid über. An diese Versuche anschließend hat Derselbe (3) die Bedingungen näher studirt, unter welchen das Dibromäthylen mit Sauerstoff (resp. Luft) bald in das Polymere, bald in Bromacetylbromid übergeht und eine Hypothese der Erklärung aufgestellt, wonach das Molekül des Körpers anfangs gespalten wird und nun je nach der Einwirkungstemperatur entweder in das Polymere (bei niedriger Temperatur und Gegenwart von Wasser) oder in das Oxydationsproduct übergeführt wird.

N. F. Merrill (4) hat den Siedepunkt des mittelst Brom und amorphem Phosphor dargestellten, sorgfältig entwässerten Brommethyle (5) bei  $4,5$  bis  $5,5^{\circ}$  gefunden, statt wie sonst angegeben zu  $13^{\circ}$ . Stark abgekühltes Brommethyl giebt nach dem Eingießen in kaltes Wasser ein Hydrat, dessen Zusammensetzung  $= \text{CH}_3\text{Br} + 20 \text{H}_2\text{O}$  derart ermittelt wurde, daß durch Vermischen in einer gewogenen Glasröhre dasselbe dargestellt, vom Flüssigen durch Absaugen befreit und nach dem

(1) Compt. rend. 66, 542; N. Arch. ph. nat. 11, 296; Bull. soc. chim. [2] 20, 204; Ber. 1878, 815; siehe auch Berthelot, Compt. rend. 66, 542. — (2) JB. f. 1875, 267. — (3) Ber. 1878, 1807; Bull. soc. chim. [2] 20, 12; N. Arch. ph. nat. 11, 40. — (4) J. pr. Chem. [2] 18, 298. — (5) Pierre, JB. f. 1847 und 1848, 672.

Zurückwägen durch gelindes Erwärmen das Bromethyl ausgetrieben und gemessen wurde.

H. Werner (1) hat im käuflichen *Chloroform* Amylalkohol nachgewiesen.

H. Long (2) hat durch neuere sorgfältige Versuche die interessante Beobachtung von M. Hermann (3), wonach das Verhältniß von Kohlenoxyd und *Aethylen*, welches bei der Einwirkung von Kali auf Alkohol und *Bromoform* auftritt = 3 : 1 bestätigt gefunden.

H. Lescoer (4) erhielt durch Einwirkung von Chlor auf *Bromäthyl*, *Chlorbromäthyl* (*Aethylenchlorobromür*)  $C_2H_4ClBr$  (5) vom Siedepunkte  $84,5^\circ$ ; dasselbe bildet mit Silberoxyd erhitzt *Aldehyd*. Daneben entstehen noch ein *Isomeres* des Körpers  $C_2H_4ClBr$ , sowie zwei Körper von der Formel  $C_2H_3Cl_2Br$ . Der erstere siedet bei  $106^\circ$ , hat das spec. Gewicht 1,79 bei  $0^\circ$ , angenehmen Geruch und Geschmack und geht durch essigs. Silber in eine Flüssigkeit von den Eigenschaften des Essigsäure-Glycoläthers über; durch Kali bildet sich daraus *Monochloräthyl* (6). Der eine Körper  $C_2H_3Cl_2Br$  (*Monobromäthylchlorür*) hat den Siedepunkt  $137^\circ$ , die Dichtigkeit 1,88 bei  $0^\circ$ , der andere jenen bei  $151^\circ$  und diese 1,998 bei  $0^\circ$ . — Hierzu macht Re boul (7) eine Bemerkung.

Nach einer Notiz von Gibson (8) entsteht durch Ueberleiten von *Aethylen* über Trichlorjod bei  $0^\circ$  *Aethylenchlorür* und *Aethylenchlorojodür* sowie ein neues *Chlorjodacetylen*  $C_2H_2JCl$  mittelst Hindurchleiten von *Aethylen* durch Monochlorjod in Aether bei  $0^\circ$ .

H. Brunner und R. Brandenburg (9) theilen mit, daß bei der erwähnten (10) Reaction von *Chloräthylchlorür* auf Natrium auch Wasserstoff auftritt, welcher besonders nachgewiesen wurde.

(1) Arch. Pharm. [8] 11, 481. — (2) Ann. Chem. 1844, 28. — (3) JB f. 1855, 600. — (4) Bull. soc. chim. [2] 20, 488. — (5) JB. f. 1870, 440. — (6) JB. f. 1858, 288, 290. — (7) Bull. soc. chim. [2] 20, 497. — (8) Chem. News 33, 32. — (9) Ber. 1878, 61. — (10) JB. f. 1877, 399.

E. Demole (1) erhielt durch Schütteln von unterbromiger Säure mit Dibromäthylen  $C_2H_2Br_2$  (1 g auf 11 ccm einer 5,3 procentigen Lösung von unterbromiger Säure) während einer Stunde bei gewöhnlicher Temperatur neben einer wässerigen Schicht ein Oel, das sich als *Hexabromäthylmethylketon*  $CB_2(CO)CH_2 \cdot CBr_3$  erwies. Die wässrige Flüssigkeit enthielt Bromessigsäure. Um das Keton rein zu gewinnen, erhitzt man das Oel einige Stunden auf dem Wasserbade, presst die rückständige braune feste Masse zwischen Thonplatten und krystallisiert sie sodann mehrfach aus Alkohol um. Es bildet danach prismatische büschelförmig gruppirte, zwischen 89 und 90° schmelzende Nadeln, die über 100° sich zersetzen und in Wasser nicht, in heißem Alkohol, Methyl- und Amylalkohol sowie in Aether leicht löslich sind. Spec. Gewicht 2,88 bei 0°. Wird dieses Hexabromäthylmethylketon durch Natriumamalgam derart reducirt, daß man einen langsamen Salzsäurestrom durch eine heiße alkoholische Lösung desselben, die mit 5 procentigem Natriumamalgam beschickt ist, leitet, so bildet sich daraus *Aethylmethylketon* (2). Dieses läßt sich auf übliche Weise mittelst Schütteln der neutralisirten Flüssigkeit mit saurem schweflgs. Natrium und Zersetzen der erhaltenen auskrystallisirten Verbindung durch Destillation mit wässrigem Natriumcarbonat isoliren. Rauchende Salpetersäure oxydirt das Hexabromäthylmethylketon zu *Malonsäure* neben Kohlensäure, wodurch die oben gegebene Structurformel für dasselbe wahrscheinlich erscheint.

M. Simpson (3) berichtet über *Chlorjod- und Bromjodäthyliden*. — Der erstere Körper  $CH_2 \cdot CHClJ$  kann nach zwei Methoden erhalten werden, einerseits durch Einwirkung einer schwachen Lösung von Chlorjod (Schütteln ohne Anwendung von Wärme) auf Aethylidenjodür (4), andererseits von in Schwe-

(1) Ber. 1878, 1710; N. Arch. ph. nat. 34, 108; Bull. soc. chim. [3]

80, 488. — (2) JB. f. 1871, 588. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 27, 424. —

(4) JB. f. 1874, 824.

felkohlensstoff gelöstem Aluminiumjodid ( $\text{Al}_2\text{J}_6$ ) auf Aethyliden-chlortür (1), welches letztere mit seinem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff verdünnt war. Das Rohproduct wird, beziehungsweise nach dem Filtriren durch Asbest und Entfernen des Schwefelkohlenstoffs durch das Wasserbad, mit Kali gewaschen und fractionirt. Das reine Chlorjodäthyliden siedet zwischen  $117$  und  $119^\circ$ , hat das spec. Gewicht  $2,054$  bei  $19^\circ$  und ist eine farblose Flüssigkeit von süßem Geschmack. — *Bromjodäthyliden*  $\text{CH}_2\text{-CHBrJ}$  gewinnt man in analoger Weise aus Aethylidenjodür mittelst Bromjod (2). Es destillirt zwischen  $142$  und  $144^\circ$ , erstarrt in einer Kältemischung, ist farblos, hat einen süßem Geschmack und ist vielleicht identisch mit dem von Pfaundler (3) und Reboul (4) erhaltenen Körper (*Jodwasserstoff-Monobromäthyliden*).

O. Wallach und O. Bischof (5) beobachteten, daß beim Erhitzen von  $\beta$ -dichloracryls. Calcium oder Baryum mit wässerigem Baryt in ziemlicher Verdünnung und einem Strome von Wasserstoff Monochloracetylen  $\text{C}_2\text{HCl}$  sich bildete, welches von Brom zu Monochlortetrabromacetylen  $\text{C}_2\text{HClBr}_4$  (einer weißen, bei  $33$  bis  $34^\circ$  schmelzenden Masse) aufgenommen wurde. Erhitzt man das Gemisch für sich ohne Gegenwart von Wasserstoff, so explodirt das Chloracetylen zu  $\text{C}_2$  und  $\text{HCl}$ . Dasselbe wird von ammoniakalischem Kupferchlortür unter Bildung einer gelben explosiblen, durch ammoniakalisches Chlorsilber unter Bildung eines weißen explosiblen Niederschlags zersetzt.

M. Lwow (Lvoff) (6) constatirte, daß die Polymerisation des Vinylbromürs (Siedepunkt  $15$  bis  $16^\circ$ ) (7) am besten durch die meist brechbaren Strahlen des Spectrums vor sich gehe und dieses im flüssigen Zustande sich leichter als im festen polymerisire. Das Condensationsproduct löst sich leicht in Jodmethyl

(1) JB. f. 1870, 610; f. 1871, 892. — (2) JB. f. 1874, 835. — (3) JB. f. 1866, 488. — (4) JB. f. 1870, 489. — (5) Ber. 1878, 751. — (6) Ber. 1878, 1258 und 1849 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 20, 25 (Corresp.). — (7) Baermann, JB. f. 1872, 805.

sowie anderen Jodüren primärer Alkohole, sodann in Bromoform, Benzaldehyd und Anilin. In concentrirter Salpetersäure ist es unter Bildung einer Bromnitroverbindung löslich, durch rauchende Jodwasserstoffsäure bei  $150^\circ$  wird es reducirt.

E. Hahn (1) hat den Siedepunkt und Schmelzpunkt des *Hexachlorkohlenstoffs*  $C_6Cl_6$  bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Bei einem Druck 765,02 mm für  $0^\circ$  liegt der Siedepunkt bei  $185^\circ$ , bei 776,68 mm bei  $185,5^\circ$ , während der corrigirte Schmelzpunkt höher (?), nämlich aus zwei Beobachtungen zwischen  $186,85$  bis  $187,40^\circ$  und  $187,71$  bis  $188,75^\circ$  liegen soll.

Nach H. Grofsheintz (2) läßt sich *Allylbromid* vortheilhaft auf die Weise bereiten, dafs man in ein erhitztes Gemenge von Bromkalium und verdünnte Schwefelsäure beim Beginn der Bromwasserstoffentwicklung tropfenweise Allylalkohol fallen läßt.

Bogomolez (Bogomoleta) (3) macht eine Angabe über die Darstellung von *Trimethylenbromür*. Zu dem Ende soll man *Allylbromid* 3 bis 4 Stunden lang mit bei  $0^\circ$  gesättigter wässriger Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf  $150^\circ$  erhitzen.

O. Hecht (4) studirte das Verhalten einiger *Hexylen-derivate* aus Mannit gegen die Oxydation sowie gegen verdünnte Schwefelsäure. —  $\beta$ -*Hexyljodür* (5) wird durch Chromsäuremischung (21 g  $K_2Cr_2O_7$ , 37,5 g  $H_2SO_4$  zu 300 ccm Flüssigkeit verdünnt auf 10 g Jodür) neben Kohlensäure in ein Gemisch aus Essigsäure und Buttersäure verwandelt. Das abgeschiedene Jod läßt sich hierbei sowohl durch Quecksilber als auch durch Filtration entfernen. Verdünnte Schwefelsäure spaltet von dem Jodür Jodwasserstoff ab, wenn man dasselbe zu 10 g mit 37,5 g zu 300 ccm verdünnter Schwefelsäure 10 Stunden lang am Rück-

(1) Ber. 1878, 1785. — (2) Bull. soc. chim. [3] 30, 98. — (3) Ber. 1878, 1257 (Corresp.); Bull. soc. chim. [3] 30, 28 (Corresp.). — (4) Ber. 1878, 1420. — (5) JB. f. 1878, 987.

flusalkühler kocht. — *Hexylenbromür* (1) geht beim Kochen (10 g) mit 24 g Kaliumdichromat und 43,4 g auf 200 ccm verdünnter Schwefelsäure unter Kohlensäureentbindung gleichfalls in Essigsäure und Buttersäure über; daneben entsteht etwas *Monobromhexylen*  $C_6H_{11}Br$ . Verdünnte Schwefelsäure (43,5 g zu 200 ccm Wasser verdünnt, auf 10 g Bromür) scheidet aus dem Hexylenbromür etwas Bromwasserstoff aus, während sich zu gleicher Zeit *Hexylenglycol*  $C_6H_{12}(OH)_2$  bildet. — *Monobromhexylen* (2) liefert bei der Oxydation (10 g Monobromhexylen, 31 g Kaliumdichromat, 57,2 g Schwefelsäure, das Ganze zu 250 ccm verdünnt) während 26 Stunden neben Kohlensäure und unverändertem Kohlenwasserstoff Essigsäure und Buttersäure. Mit verdünnter Schwefelsäure (10 g auf 57,2 g Schwefelsäure zu 250 ccm Wasser verdünnt) verändert es sich nach sechstündigem Kochen nur unbedeutend unter Bromwasserstoffabspaltung. — Aus diesen Thatsachen schließt Hecht, daß bei der Oxydation von *Halogenverbindungen* der *Kohlenwasserstoffe* diejenige Kohlenstoffgruppe in  $COOH$  übergeführt wird, an welcher ein Halogen gebunden war, unter Abscheidung des letzteren.

#### Halogenverbindungen der aromatischen Reihe.

H. Beckurts und R. Otto (3) haben durch Einwirkung gleicher Moleküle *Monochlorbenzol* und Schwefelsäuremonochlorhydrin ( $SO_2OHCl$ ) *Chlorbenzolsulfosäure* (4), daneben *Dichlor-sulfobenzid* (5) in geringer und in noch geringerer Menge *Chlorbenzolsulfochlorid* erhalten.

F. Beilstein und A. Kurbatow (6) haben Ihre (7) Untersuchungen über *Tri- und Tetrachlorbenzole* ausführlicher

(1) JB. f. 1874, 353. — (2) JB. f. 1867, 587. — (3) Ber. 1878, 2065. — (4) JB. f. 1867, 631. — (5) JB. f. 1867, 634. — (6) Ann. Chem. 1882, 223. — (7) JB. f. 1877, 401.

veröffentlicht. Nachzutragen sind Darstellung und Eigenschaften folgender Verbindungen: Aus p-Dichloranilin  $\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{Cl}_{[1]}\text{Cl}_{[5]}\text{Cl}_{[6]}$  entstehen mittelst Nitriren der Acetylverbindung zwei *Dichlornitroacetanilide*, von denen das in Benzol schwerer lösliche (Schmelzpunkt  $204$  bis  $205^\circ$ ) in ein bei  $67$  bis  $68^\circ$  schmelzendes *Dichlornitranilin*  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_{[1]}(\text{NO}_2)_{[2]}\text{Cl}_{[3]}\text{Cl}_{[5]}\text{Cl}_{[6]}$  übergeführt werden kann, welches nach bekannter Reaction in ein den beschriebenen isomeres *Trichlornitrobenzol*  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_{[1]}\text{Cl}_{[3]}\text{Cl}_{[5]}(\text{NO}_2)_{[2]}$  sich verwandelt. Dieses krystallisirt aus Ligroin in farblosen, bei  $88$  bis  $89^\circ$  schmelzenden Nadeln und geht durch Reduction beziehungsweise Ersetzung der Amidogruppe in benachbartes *Tetrachlorbenzol* (1) über. — *Chlornitrophenylendiamin*  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_{[1]}\text{NH}_2\text{NO}_2\text{NH}_2\text{NO}_2$  erhält man aus dem vom symmetrischen Trichlorbenzol abstammenden Trichlornitrobenzol mittelst alkoholischen Ammoniaks bei mehrtägigem Erhitzen auf  $200^\circ$ . Es wird am besten aus Schwefelkohlenstoff oder Ligroin gereinigt und stellt in diesem Zustande rothe Nadeln vom Schmelzpunkte  $192$  bis  $194^\circ$  dar, welche sich leicht in Alkohol, weniger in 50 procentiger Essigsäure oder Benzol, sehr schwer in Ligroin lösen. — Das bei  $56^\circ$  schmelzende, dem benachbarten Trichlorbenzol entsprechende *Trichlornitrobenzol* läßt sich durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak bei  $210^\circ$  in *Dichlornitranilin* vom Schmelzpunkt  $162$  bis  $163^\circ$  überführen, welches mittelst Salpetrigsäureäther in o-Dichlornitrobenzol (2) übergeht.

Nach H. Beckurts und R. Otto (3) wirken gleiche Moleküle *Monobrombenzol* und Schwefelsäuremonochlorhydrin unter Bildung von *Dibromsulfobenzid* (Schmelzpunkt  $172^\circ$ ) (4), *Brombenzolsulfosäure* (5) und deren Chlorid, letzteres in sehr geringer Menge.

C. L. Jackson und A. W. Field (6) haben die Eigen-

(1) JB. f. 1877, 408. — (2) Daselbst, 458 und JB. f. 1876, 374. — (3) Ber. 1878, 2065. — (4) Vgl. Armstrong, JB. f. 1871, 660. — (5) Goslich, JB. f. 1875, 625. — (6) Ber. 1878, 904; Proceedings of the American Academie of arts and sciences, Decemb. 1877.



schaften einiger *p*-Chlorbensylverbindungen (1) genauer feststellt. — *p*-Monochlorbensylchlorid bildet weisse glänzende lange Nadeln von angenehmem aromatischem Geruch und heftiger Wirkung auf die Schleimhaut, vom Schmelzpunkt 29°. Es ist sehr leicht flüchtig und sublimierbar und löst sich leicht in heissem Alkohol, sowie Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. — *p*-Chlorbensylbromid, aus Parachlortoluol bereitet, schmilzt bei 48,5° und liefert folgende Derivate mit den bestüglichen Schmelzpunkten (und Siedepunkten ? *F*). *p*-Monochlorbensylalkohol (2) 70,5°. — *p*-Monochloralphatolsäure (3) 103,5 bis 104°. — *p*-Monochlorbensylcyanid (4) 29,9°. — *p*-Monochlorbensylsulfoeyanat 17°. — *p*-Monochlorbensylamin (5) flüssig. — *p*-Monochlorbensylcarbonat 114 bis 115°. — Mono-*p*-chlorbensylchlorid (6) 239 bis 241°. — Mono-*p*-chlorbensylbromid 225 bis 230°. — Di-*p*-chlorbensylamin (7) 29°. — Di-*p*-chlorbensylchlorid (8) 288°. — Di-*p*-chlorbensylbromid (9) 280 bis 290°. — Tri-*p*-chlorbensylamin 78°,5. — Tri-*p*-chlorbensylchlorid (10) 196°.

C. F. Mabery und C. L. Jackson (11) berichten über *p*-Jodbensylverbindungen. — *p*-Jodbensylbromid  $C_6H_4J \cdot CH_2Br$  bildet sich aus *p*-Jodtoluol (12) (Schmelzpunkt 35°) durch Bromdampf in der Wärme (13) und zwar am besten zwischen 115 und 150° und stellt im reinen Zustande weisse flache Nadeln von einem aromatischen, die Schleimhäute angreifenden Geruch dar, welche bei 78,75° schmelzen, in Nadeln sublimiren und in Wasser nicht, hingegen leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich sind. — *p*-Jodbensylalkohol  $C_6H_4J \cdot CH_2OH$ , aus der vorhergehenden Verbindung bereitet (durch Kochen mit Wasser oder aus dem entsprechenden Acetat mittelst wässerigem Ammoniak), erscheint aus Schwefelkohlen-

(1) JB. f. 1867, 668. — (2) JB. f. 1867, 669. — (3) Radziszewski, JB. f. 1869, 570. — (4) Neuhof, JB. f. 1866, 597. — (5) Berlin, JB. f. 1869, 671. — (6) Dasselbst, 670. — (7) Dasselbst, 671. — (8) JB. f. 1867, 660. — (9) JB. f. 1869, 671. — (10) JB. f. 1868, 861. — (11) Ber. 1878, 55. — (12) JB. f. 1867, 665. — (13) Vgl. JB. f. 1876, 889.

stoff umkrystallisirt in weissen seideglänzenden, bei  $71,75^{\circ}$  schmelzenden Schuppen von unangenehmem Geruch, die in Wasser wenig, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich sind. — Das *p*-Jodbenzylcyanid  $C_6H_4J \cdot CH_2CN$ , aus dem Bromid dargestellt, zeigt weisse perlmutterglänzende, bei  $50,5^{\circ}$  schmelzende Platten, die in Wasser nicht, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich sind. — *p*-Jodalphatoluylsäure  $C_6H_4J \cdot CH_2 \cdot COOH$  entsteht aus dem Cyanid mittelst rauchender Salzsäure bei  $100^{\circ}$ . Aus kochendem Wasser gereinigt, stellt es bei  $135^{\circ}$  schmelzende weisse zugespitzte, in Nadeln sublimirbare Platten dar, welche in heissem Wasser sowie in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich sind. Durch Chromsäuremischung wird die Substanz zu *p*-Jodbenzoësäure oxydirt. Das *Silbersalz*  $C_6H_4J \cdot CH_2 \cdot COOAg$  krystallisirt aus kochendem Wasser, in dem es wenig löslich ist, in glänzenden Platten, das *Baryumsalz*  $(C_6H_4J \cdot CH_2 \cdot COO)_2Ba + H_2O$  besteht aus leicht löslichen kleinen weissen Nadeln, das *Calciumsalz* aus leicht löslichen verzweigten Nadeln; mit Metallsalzlösungen giebt die *p*-Jodalphatoluylsäure verschieden gefärbte Niederschläge. — *Di-* und *Tri-p-jodbenzylamin*  $(C_6H_4J \cdot CH_2)_2NH$  und  $(C_6H_4J \cdot CH_2)_3N$  entstehen zu gleicher Zeit beim Kochen von *p*-Jodbenzylbromid mit alkoholischem Ammoniak. Das in Alkohol schwieriger lösliche Product bildet das Triderivat, welches zur Reinigung zweckmässig aus Aether umkrystallisirt wird. Es erscheint in weissen, bei  $114,5^{\circ}$  schmelzenden, in Wasser wie in kaltem Alkohol nicht, wenig in heissem Alkohol, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Nadeln, welche durch Platinchlorid sich in das gelbe nadelförmige *Doppelsalz*  $[(C_6H_4J \cdot CH_2)_2NH]_2PtCl_6$  verwandeln, das fast unlöslich sowohl in Wasser als Alkohol ist. *Di-p-jodbenzylamin* zeigt weisse Nadeln von aromatischem Geruch und Schmelzpunkt  $76^{\circ}$ . Es ist in Wasser nicht, leicht löslich aber in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Das entsprechende *Platindoppelsalz*  $[(C_6H_4J \cdot CH_2)_2NH]_2PtCl_6$  erhält man in hellgelben, in Wasser wie Alkohol fast unlöslichen Krystallen. — *p*-Jodbenzylsulfoeyanat  $C_6H_4J \cdot CH_2 \cdot SCN$ , aus

dem Bromid mittelst Kaliumsulfocyanat bereitet, ist ein erst allmählich erstarrendes Oel. Aus Alkohol sodann gereinigt, stellt es lange glänzende weisse, bei 40° schmelzende Platten von unangenehmem Geruch dar, welche in heissem Alkohol ziemlich, leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig löslich sind.

Nach Versuchen von H. N. Morse und Ira Remsen (1) bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf p-Aethyltoluol ein einziges *Monobromäthyltoluol*, das durch Chromsäuremischung in die *Bromparatoluylsäure* (2) übergeführt wird. Nach Denselben ist daher die Structur des Bromderivats =  $C_6H_5CH_3[1]Br[2]C_2H_5[4]$  anzunehmen.

Nach E. v. Gerichten (3) ist die bei der Oxydation des *Chloreymols* aus Thymol entstehende, früher (4) als Chlortoluylsäure beschriebene Säure eine *Monochlorpropylbenzoesäure*  $C_6H_5Cl \cdot C_3H_7 \cdot COOH$  (*Monochlorcuminsäure*). Dieselbe wird durch Natriumamalgam in eine *isomere Cuminsäure* ( $C_6H_4 \cdot C_3H_7 \cdot COOH$ ) (5) übergeführt, die in langen weissen, bei 103° schmelzenden, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln krystallisirt.

E. Fischer (6) hat eine Abhandlung über *Chlorderivate* des *Naphtalins* veröffentlicht.

P. T. Clève (7) beschreibt einige Derivate des  $\eta$ -*Dichlornaphtalins* (8). Durch Salpetersäure bei 150° wird es in ein Gemenge von *Monochlor- und Monochlornitronaphtalsäure* übergeführt.  $\eta$ -*Dichlormononitronaphtalin*  $C_{10}H_5(NO_2)Cl_2$  entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes  $\eta$ -Dichlornaphtalin. Der neue Körper bildet schöne goldgelbe, in kochendem Alkohol wie in Eisessig leicht lösliche, bei 119° schmelzende Nadeln.  $\eta$ -*Dichlornaphtylamin*  $C_{10}H_5(NH_2)Cl_2$  bildet sich aus der vorhergehenden Verbindung durch Zinn und

(1) Ber. 1878, 224. — (2) Jannasch und Dieckmann, JB. f. 1874, 647. — (3) Ber. 1878, 364, 1719 und Remsen, Bem. daselbst, 921. — (4) JB. f. 1877, 405. — (5) JB. f. 1877, 378. — (6) Ber. 1878, 785. — (7) Bull. soc. chim. [2] 22, 499. — (8) JB. f. 1877, 414.

**Salzsäure.** Es zeigt röthliche Nadeln, die sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind, einen unangenehmen Geruch besitzen und gegen  $94^{\circ}$  schmelzen. Das *Chlorhydrat*  $C_{10}H_5(NH_2)Cl_2$ ,  $HCl$  erscheint in weissen dünnen Krystallen. — *s-Trichlornaphthalin*  $C_{10}H_5Cl_3$  wird durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Mononitro- $\eta$ -Dichlornaphthalin erhalten; es krystallisirt in farblosen, in Alkohol leicht löslichen, bei  $65^{\circ}$  schmelzenden Nadeln.

G. Zetter (1) beschreibt einige *Halogenderivate* des *Phenanthrens* (2). — I. *Chlorderivate*. *Dichlorphenanthrentetrachlorid*  $C_{14}H_9Cl_4$  entsteht durch etwa 18 bis 24 stündiges Einleiten von Chlor in in Eisessig gelöstes Phenanthren. Dasselbe kann aus Alkohol, Aether oder Essigäther umkrystallisirt werden und bildet dann lange farblose Spiesse, die in den genannten Lösungsmitteln wie in Benzol und Toluol sehr leicht löslich sind, bei  $145^{\circ}$  schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen unter Bildung des unten zu erwähnenden Tetrachlorphenanthrens, welches übrigens auch durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Dichlorphenanthrentetrachlorid entsteht. — *Dichlorphenanthren*  $C_{14}H_9Cl_2$  findet sich neben *Monochlorphenanthren*  $C_{14}H_9Cl$  in den vom rohen Dichlorphenanthrentetrachlorid gewonnenen Mutterlaugen und fallen beide aus diesen durch Zusatz von Wasser aus. Das Dichlorderivat reinigt man durch Lösen des (weissen, flockigen) Niederschlags in Eisessig und partielles Füllen mittelst Wasser. In diesem Zustande bildet es eine halbzähe, in Eisessig, Essigäther, Alkohol, Aether, Benzol, Toluol und Ligroin leicht lösliche weisse Masse, welche sehr leicht bei geringer Temperaturerhöhung schmilzt und bei grösserer sich danach zersetzt. *Monochlorphenanthren* bildet ein farbloses, in der Wärme leicht zersetzbares Oel. — *Tetrachlorphenanthren* gewinnt man durch Vermischen von trockenem Phenanthren mit Antimonpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen mit Chlorjod bei  $100$  bis  $110^{\circ}$ , abgesehen von der oben erwähnten Bildung.

(1) Ber. 1878, 164. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 369.

Zweckmäßig läßt man zur Bereitung das berechnete Antimonchlorid auf gepulvertes Phenanthren langsam tropfen. Die durch sehr heftige Reaction entstehende Rohmasse wird zunächst mit Salzsäure ausgekocht, sodann in Eisessig aufgenommen, das Filtrat mit Wasser ausgefällt und das Präcipitat aus Benzol oder Aether umkrystallisirt. Der reine Körper bildet kleine kurze, meist gelbliche Nadeln, welche in den erwähnten Lösungsmitteln sowie Toluol leicht, schwierig in Eisessig und kaum in Alkohol löslich sind; er schmilzt zwischen 171 und 172° unzersetzt und sublimirt bei höherer Temperatur in gelblichen Spießeln. Von alkoholischem Kali wird es wie die anderen Chlorsubstitutionsproducte nicht zersetzt. — Trichlorphenanthren sowie Tetrachlorphenanthren gelang es nicht darzustellen; dagegen bildete sich *Hexachlorphenanthren*  $C_{14}H_4Cl_6$  durch Einwirkung von Antimonpentachlorid in der berechneten Menge auf Phenanthren oder die besprochenen Chlorsubstitutionsproducte im geschlossenen Rohr bei 120 bis 140°. Man reinigt das Rohproduct analog dem Tetrachlorderivat mit Ausnahme dessen, daß man das mit Wasser gefällte Präcipitat mit wenig Aether auswäscht und danach sublimirt. Die reine Substanz bildet bei 249 bis 250° unzersetzt schmelzende Nadeln, die in Alkohol sowie Aether sehr wenig, in Eisessig etwas leichter löslich sind. — *Octachlorphenanthren*  $C_{14}H_2Cl_8$  entsteht analog dem vorhergehenden Derivat bei 180 bis 200° im verschlossenen Rohr und wird auch analog diesem gereinigt. Es löst sich in Alkohol und Aether kaum, in Eisessig nur in der Wärme, in Benzol und Toluol leicht, krystallisirt indeß in sämtlichen Mitteln schlecht. Es sublimirt in gelblichen, bei 270 bis 280° schmelzenden Nadeln. — II. *Bromderivate* (1). Durch Bromiren (4 Mol. Brom) des in Aether gelösten Phenanthrens erhielt Zetter bei gewöhnlicher Temperatur und der Zeitdauer von 20 bis 24 Stunden wesentliche zwei isomere *Dibromphenanthrene*  $C_{14}H_8Br_2$ , von denen das eine aus der ätherischen Lösung zunächst auskrystallisirt und nach der Reinigung aus

(1) Vgl. Hayduck, JB. f. 1878, 397.

Alkohol in bei 146 bis 148° schmelzenden farblosen langen Spießen erscheint, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. In der ätherischen Mutterlauge findet sich neben diesem Körper das *Isomere* in schweren Tafeln, von denen sich jener (Nadeln) leicht abschlämmen läßt. Die Tafeln schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, in welchen sie wie in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind, bei 158°. Beide Isomere werden durch alkoholisches Kali nicht angegriffen. — *Tribromphenanthren* (1) bildet sich auch durch directes Bromiren von Phenanthren bei 130 bis 140°. — *Tetrabromphenanthren*  $C_{14}H_4Br_4$  stellt man durch Erhitzen von Phenanthren mit Brom auf 200 bis 210° dar während 12 Stunden. Das Rohproduct wird mit Natronlauge ausgekocht, der Rückstand in Benzol gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt, die ausfallenden Flocken aus Eisessig umkrystallisirt und endlich sublimirt. Der so dargestellte reine Körper bildet bei 183 bis 185° schmelzende, schwach gelblich gefärbte Nadeln, die in Alkohol und Aether fast nicht, in heißem Eisessig dagegen, in Benzol und Toluol ziemlich leicht löslich sind. — *Hexabromphenanthren*  $C_{14}H_4Br_6$  läßt sich bei Gegenwart von Jod durch Brom bei 280 erhalten und analog der vorhergehenden Verbindung reinigen. Es bildet weisse feine, bei 245° schmelzende, in Alkohol und Aether fast nicht, in Eisessig, Benzol sowie Toluol ziemlich lösliche Nadeln. — *Heptabromphenanthren*  $C_{14}H_2Br_7$  entsteht nach 50 bis 60 stündigem Erhitzen mittelst stark jodhaltigen Broms bei 360°; den vorhergehenden Producten analog wird es gereinigt. Es bildet kleine gelbliche, über 270° schmelzende Nadeln.

B. Anschütz (2) theilt Untersuchungen über *Halogenderivate des Phenanthrens* mit. — *Monobromphenanthren* (3), welches man bei einer Temperatur über 360° destilliren kann, geht durch Oxydation mittelst Chromsäure in Eisessig in Phenanthren-chinon (4) über, wodurch dem Bromür die Formel  $(C_6H_4)_2 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \parallel \\ \text{CBr} \end{array}$

(1) Vgl. Haydock, JB. f. 1873, 397. — (2) Ber. 1878, 1217. — (3) JB. f. 1873, 397. — (4) JB. f. 1873, 511.

zukommt. Erwärmt man dieses nach dem Lösen in Eisessig mit Salpetersäure, so bilden sich zwei Nitroproducts, von denen das eine durch Behandeln des mit Wasser ausgefüllten Rohproducts mit Schwefelkohlenstoff oder Aether in Lösung geht. Dasselbe stellt ein *Monobromnitrophenanthren*  $C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH \cdot CBr$  vor; es krystallisirt entweder in feinen durchsichtigen Prismen oder in compacten Krystallen, die in langen Spießsen sublimiren und bei 195 bis 196° schmelzen. — Nach Demselben wird eine alkoholische Lösung von *Phenanthrendibromür* (1) durch Cyankalium zu Phenanthren reducirt, eine solche von *Stilbenbromür* zu Stilben.

Th. Diehl (2) beschreibt einige *Halogenderivate des Anthracens*. — I. *Chlorderivate*. *Dichloranthracentetrachlorid*  $C_{14}H_6Cl_4$  bildet sich durch Behandeln des Anthracens mit Chlor zunächst bei gewöhnlicher, später im Oelbade bei allmählich bis 280° gesteigerter Temperatur. Die Reinigung des Rohproductes gelingt nach vorhergehendem Entfärben in Benzol- oder Toluollösung durch Thierkohle mittelst mehrmaligen Lösens in Eisessig und Fällens der Auflösung durch Wasser. Der reine Körper ist gelblich, schmilzt bei 141 bis 145° unter Zersetzung; durch alkoholisches Kali geht er in *Tetrachloranthracen* (3) über. — *Hexachloranthracen*  $C_{14}H_2Cl_6$  entsteht aus dem Dichloranthracentetrachlorid mittelst Perchlorantimon unter lebhafter Wärmeentbindung. Man erhitzt, um die Reaction zu Ende zu führen, endlich noch im Oelbade bis zur beginnenden Sublimation. Die Reindarstellung geschieht mittelst Auskochens des Kolbeninhalts durch Salzsäure und Sublimation der rückständigen Masse. Das reine Hexachloranthracen erscheint in gelben Nadeln und schmilzt zwischen 320 bis 330°; es wird durch alkoholisches Kali nicht angegriffen, indess durch Chromsäuremischung in Tetrachloranthrachinon (4) übergeführt. In Alkohol, Aether, Eisessig, und kaltem Benzol ist es nicht, in heißem Benzol, Toluol und Chloroform ziemlich, in Nitro-

(1) JB. f. 1878, 397. — (2) Bcr. 1878, 178. — (3) Gräbe und Liebermann, JB. f. 1869, 498. — (4) Dieser JB.: Chinone.

benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Derselbe Körper entsteht auch, sowohl aus Anthracen als Dichloranthracentetrachlorid, durch Einwirkung mittelst Chlorjods im geschlossenen Rohr bei 250°, sowie aus Anthracen unter Druck, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später bei 200°. Im ersteren Falle stellt man es rein dar durch Ausfällen der heißen Benzollösung mit Bleiessig und Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Gemisch. Die sodann abfiltrirte Lösung scheidet beim Verdunsten das Hexachloranthracen ab. — *Heptachloranthracen*  $C_{14}H_5Cl_7$  läßt sich aus Anthracen oder Dichloranthracentetrachlorid mit Antimonpentachlorid im verschlossenen Gefäß beim Erhitzen auf 280° erhalten. Man behandelt die Rohmasse mit heißem Toluol oder Chloroform und fällt die gewonnene Lösung, unter mehrmaliger Wiederholung der Operation durch Alkohol. Die Verbindung ist sublimirbar, bildet hellgelbe Nadeln, schmilzt über 350° und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht, löslich dagegen in heißem Toluol und Chloroform sowie in Nitrobenzol und Ligroin. Schwefelsäure löst es scheinbar ohne Zersetzung, rauchende Salpetersäure wirkt nur schwierig darauf ein. — *Octochloranthracen*  $C_{14}H_3Cl_8$  entsteht durch Erhitzen von Anthracen oder der beschriebenen Chlorderivate mit Antimonpentachlorid während längerer Zeit auf 275 bis 280°, neben Perchlormethan und Perchlorbenzol. Von diesen wird die Reaktionsmasse durch Destillation mit verdünnter Salzsäure (Perchlormethan) und Ausziehen des Rückstandes mit heißem Benzol (Perchlorbenzol) befreit und aus dem letzten Rückstand der neue Körper mittelst mehrmaliger Sublimation rein gewonnen. Derselbe schmilzt noch nicht bei 350° und ist in den meisten Lösungsmitteln nicht, etwas löslich in Nitrobenzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — II. *Bromderivate*. *Hexabromanthracen* (1)  $C_{14}H_4Br_6$  gewinnt man dadurch, daß man Dibromanthracen mit etwas Jod im Oelbade auf 120° erhitzt und so lange als noch Bromwasserstoff entweicht Brom hinzutropfen läßt. Die Masse

(1) Vgl. JB. f. 1877, 420.



wird sodann zur Entfernung des überschüssigen Broms und Jods mit Alkalilauge gekocht und darauf wiederholt aus Chloroform und (?) Toluol umkrystallisirt. Die reine Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht, ziemlich löslich in heißem Benzol, in Toluol und Chloroform; sie schmilzt zwischen 310 und 320° und sublimirt in hellgelben Flocken. Alkoholisches Kali wie rauchende Salpetersäure greift sie nicht an, Schwefelsäure löst sie unverändert, durch Chromsäuremischung wird sie in *Tetrabromanthrachinon* (1) übergeführt. — *Heptabromanthracen*  $C_{14}H_2Br_7$  bildet sich durch Erhitzen entsprechender Mengen Dibromanthracen und Brom unter Zufügung von Jod auf 200°. Das rohe Product kocht man mit Kali aus und sublimirt den Rückstand; krystallisirt das gelbe Sublimat aus Chloroform und sublimirt die so gebildeten Nadeln noch einmal. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol nicht, in Toluol wenig, besser löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sie schmelzen noch nicht bei 350°, sublimiren leicht und werden von den gebräuchlichen Agentien nur schwierig angegriffen. — Erhitzt man das Heptabromanthracen mit Bromjod während acht Tage auf über 360°, so erhält man *Octobromanthracen*  $C_{14}H_2Br_8$ , das nach successivem Ausziehen mit Kali und Chloroform durch Nitrobenzol, Anilin oder Ligroin in Lösung zu bringen ist, aus welcher es als Pulver ausfällt. Dasselbe giebt durch Sublimation dunkelfarbige Nadeln.

---

Nitroverbindungen der Fettreihe.

V. Meyer und J. Züblin (2) machten Mittheilungen über *Nitroverbindungen der Fettreihe*. Löst man *Acetessigäther* in (1 Mol.) stark verdünnter Kalilauge und fügt (1 Mol.) Kaliumnitrit hinzu, so bildet sich ein Körper, der, obschon er saure

(1) Dieser JB. : Chinone. — (2) Ber. 1878, 830, 692.

Eigenschaften besitzt, füglich als *Nitrosoacetessigäther*  $\text{CH}_3\text{-CO-CH(NO)-COOC}_2\text{H}_5$  zu betrachten ist. Seine Reindarstellung geschieht der Art, daß man die mit Kaliumnitrit versetzte Masse zunächst unter Vermeidung von Temperaturerhöhung ansäuert, wieder alkalisch mit Kali macht, aus diesem Gemisch durch Aether den unangegriffenen Acetessigäther ausschüttelt, den Rückstand wieder ansäuert, zum zweiten Male mit Aether ansieht und die ätherische Lösung vorsichtig durch Abdestilliren vom letzteren befreit. Es hinterbleibt zunächst ein Oel, welches nur sehr langsam erstarrt und daher zweckmäßig in folgenden Operationen mit einigen Krystallen der festen Verbindung heftig verührt wird. Nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bildet diese harte glasglänzende Säulen vom Schmelzpunkt 53 bis 54°, die bei der Destillation sich zersetzen und in Alkalien mit gelber Farbe löslich sind. — Behandelt man in der beschriebenen durchaus analogen Weise *Methylacetessigäther* (in viel überschüssigem wässerigem Kali sowie in der Verdünnung von 5 g Aether auf 500 ccm Flüssigkeit) mit Kaliumnitrit, so erhält man *Nitrosomethylaceton*  $\text{CH}_3\text{-CO-CH(NO)-CH}_3$ . Dasselbe ist durch Umkrystallisiren aus Aether, Alkohol oder Chloroform, in welchen Medien es sich leicht löst, rein zu erhalten und erscheint sodann in weißen Prismen. Aus Wasser krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättern; es schmilzt bei 74°, siedet bei 185 bis 186° und besitzt eine (im Dampfe von Aethylbenzoat angeführte) der Formel  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$  entsprechende Dampfdichte. Dieser Körper hat wie der Nitrosoacetessigäther saure Eigenschaften; in Alkalien löst er sich mit gelber Farbe. — Sein Homologes, das *Nitrosoäthylaceton*  $\text{CH}_3\text{-CO-CH(NO)-C}_2\text{H}_5$ , entsteht und wird gereinigt der vorhergehenden Verbindung analog. Es zeigt weiße, am besten aus kaltem Wasser anschließende Krystalle, die in diesem schwierig, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich sind, bei 53 bis 55° schmelzen und unter geringer Zersetzung zwischen 188 und 187° (corr.) destillirbar sind. Sie geben, wie die anderen hier besprochenen Nitroverbindungen, mit Alkalien ein gelbe, mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure rothe Lösungen. — Verfährt man bei der

Einwirkung von Kaliumnitrit auf Methylacetessigäther derart, daß man in alkoholischer Lösung und mit etwas anderen Gewichtsverhältnissen arbeitet, beziehungsweise die Reaktionsmasse einige Tage sich selbst überläßt, so erhält man einerseits  *$\alpha$ -Nitrosopropionsäureäther*, andererseits *Nitrosopropionsäure*. Zur Darstellung des  $\alpha$ -Nitrosopropionsäureäthers werden 2 Thl. Kaliumhydroxyd in 3 Thl. Wasser gelöst, sodann mit viel Alkohol bis zur klaren Mischung versetzt, 5 Thl. Methylacetessigäther hinzugefügt, mit Wasser stark verdünnt, 5,5 Thl. 56 procentiges Kaliumnitrit in wässriger Lösung eingetragen, mit Schwefelsäure angesäuert und endlich wieder mit Kali versetzt. Nach dem Ausschütteln des unangegriffenen Methylacetessigäthers und erneuertem Ansäuern schüttelt man abermals mit Aether aus, entfernt diesen von den Lösungen durch Destillation und läßt die rückständige Masse über Schwefelsäure stehen. So erhält man lange, durchsichtige Prismen, die durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether zu reinigen sind. Der  $\alpha$ -Nitrosopropionsäureäther bildet atlasglänzende lange Prismen oder Nadeln, die bei  $94^{\circ}$  schmelzen und unter geringer Zersetzung bei  $233^{\circ}$  sieden. Seine Alkalilösungen sind farblos; mit Phenol und Schwefelsäure giebt er keine Farbenreaction; in Alkohol, Aether und warmem Wasser ist er leicht löslich. Kocht man diesen Aether mit verdünntem wässrigem Kali, so geht er in  *$\alpha$ -Nitrosopropionsäure*  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NO})\text{-COOH}$  über, welche übrigens nach obigem auch dann erhalten wird, wenn man die mit Alkali übersättigte Lösung des  $\alpha$ -Nitrosopropionsäureäthers 2 bis 3 Tage stehen läßt. Von den Verunreinigungen wird die rohe, mit Aether aus der angesäuerten Lösung ausgezogene Säure durch Umkrystallisiren aus diesem in der Siedehitze befreit. Sie bildet kleine körnige weiße Krystalle, welche weder schmelzbar noch flüchtig sind, sich aber bei  $177^{\circ}$  unter Gasentbindung zersetzen. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt sie wie der Aether keine Farbenreaction und löst sich gleichfalls in Alkalien farblos auf; kohlensaure Salze werden von ihr zersetzt; in Aether ist sie schwer, in Alkohol und Wasser leicht löslich. —  *$\alpha$ -Nitrosopropions. Silber*  $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NO})\text{CO}_2\text{Ag}$ , aus dem Ammoniaksalz

durch Fällung bereitet, ist ein weißes, gegen Licht wenig empfindliches Pulver. — *Nitrosoaceton*  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2(\text{NO})$  bildet sich aus dem Nitrosoacetessigäther auf folgende Weise. Dieser wird in Antheilen von 15 g zu einer Lösung von (1 Mol.), nach dem für die Bereitung des  $\alpha$ -Nitrosopropionsäureäthers eingehaltenem Verfahren dargestelltem, alkoholischem Kali hinzugefügt. Man verdünnt mit Wasser, fügt Kaliumnitrit (1 Mol.) in Lösung hinzu, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, übersättigt mit Kali, schüttelt den überschüssigen Acetessigäther mit Aether aus und überläßt die wässerige Lösung 3 bis 4 Tage sich selbst. Nachdem man darauf wieder angesäuert, zieht man abmals mit Aether aus, destillirt diesen sodann ab und läßt das rückständige Oel über Schwefelsäure erstarren. Dieses geschieht am besten zunächst mit Hülfe einiger Tropfen, welche nach dem Erstarren auch die übrige Masse zur Krystallisation bringen. Das reine (aus Wasser?) umkrystallisirte Nitrosoaceton erscheint in silberglänzenden Blättchen oder Prismen, die in Aether und Wasser leicht löslich, mit den Dämpfen des letzteren leicht flüchtig sind und bei  $65^\circ$  schmelzen. In Alkalien ist es sowie in Phenol und Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich; beim Siedepunkte zersetzt es sich.

F. Lauterbach (1) giebt eine neue Bildungsweise des *Nitroäthans* (2) an, welche wahrscheinlich auch auf die übrigen *Nitroverbindungen* der *Fettreihe* (3) angewendet werden kann. Aethylschwefels. Kalium und salpetrigs. Natrium zersetzen sich nämlich bei der trockenen Destillation unter Entstehung von reichlichen Mengen Aethylnitrit zu einem wässerigen und einem öligen Destillat, aus welchem letzteren das Nitroäthan durch Fractionirung gewonnen werden kann.

L. Haitinger (4) gelang es, durch Einwirkung von Salpetersäure auf *Trimethylcarbinol* (5) ein *Nitrobutylen* zu erhalten. Dasselbe wird zweckmäßiger auf die Weise dargestellt, daß man

(1) Ber. 1878, 1225. — (2) JB. f. 1872, 288. — (3) JB. f. 1874, 307; f. 1875, 250; f. 1876, 345. — (4) Ann. Chem. 1882, 366; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 428. — (5) JB. f. 1877, 869.

auf etwa 10 g Trimethylcarbinol eine gleiche Menge Salpetersäure von 1,52 spec. Gewicht, welche schwach gelbroth gefärbt ist, tropfen läßt und zwar mit der Vorsicht, daß fortwährend eine mäßige Temperatur eventuell durch Abkühlen des Gefäßes erhalten bleibt. Nach dem Schütteln des Rohproducts mit Wasser und Trocknen mittelst Calciumnitrats wird es unter 40 mm Druck rectificirt. Der reine Körper siedet unter gewöhnlichem Druck bei 154 bis 158°, hat die Formel  $C_4H_7NO_2$  und ist im Uebrigen ein in Wasser untersinkendes gelbliches stechend riechendes und schmeckendes Oel. Er läßt sich statt durch Fractionirung unter vermindertem Druck auch durch Destillation mit Wasserdampf reinigen. Mittelst reducirender Körper läßt sich aus dem Nitrobutylen fast nur Ammoniak neben Spuren eines Amins erhalten; durch Wasser bei 100° im geschlossenen Rohr entsteht daraus ein Gemenge von Aceton und Nitromethan, welches letztere noch besonders durch Ueberführung in Methylamin mittelst Eisen und Essigsäure erwiesen wurde; mit Natron bildet sich Natriumnitrobutylen, ein gelbliches, in Wasser leicht, in Alkohol schwierig lösliches Pulver, das beim Erhitzen verpufft. Brom addirt sich mit dem Nitroderivat zu Nitrobutylendibromid  $C_4H_7NO_2Br_2$  (Dibromnitrobutan) (1), ein frisch bereitet grünlisches, allmählich gelblich werdendes Oel. Salzsäure wirkt unter Bildung von Ammoniak, Hydroxylamin und Kohlensäure neben wahrscheinlich Ameisensäure, Oxybuttersäure und Aceton ein. — Dasselbe hier beschriebene Nitrobutylen entsteht auch durch Absorption von Butylen mittelst concentrirter Salpetersäure.

---

Nitroverbindungen der aromatischen Reihe.

F. Beilstein und A. Kurbatow (2) untersuchten einige Chlornitroderivate in ihrem Verhalten gegen Schwefelalkalien. —

(1) JB. f. 1874, 350. — (2) Ber. 1878, 514 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 30, 373 (Corresp.); Ber. 1878, 2056.

( $\beta$ -) *Monochlor-o-dinitrobenzol* vom Schmelzpunkt  $38^{\circ}$  (1) giebt mit Kaliumsulfhydrat *Monochlornitrobenzolsulfhydrat*  $C_6H_5Cl(NO_2)HS$ , gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $171^{\circ}$ , leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol; behandelt man dasselbe mit Schwefelammonium, so entsteht eine Verbindung von der Formel  $C_{12}H_{10}Cl_2N_2S_8$ , welche bei  $147^{\circ}$  schmilzt und die mit Salpetersäure einen Körper von der Zusammensetzung  $C_6H_5N_2ClS$  (Schmelzpunkt  $103,5^{\circ}$ ) bildet. — Das isomere ( $\alpha$ -) *Monochlordinitrobenzol* (2) vom Schmelzpunkt  $50^{\circ}$  verwandelt sich durch alkoholisches Schwefelammonium oder besser Kaliumsulfhydrat in *m-Dinitrophenylsulfid*  $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S$ , eine aus Eisessig in gelben, bei  $193^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirende Substanz, die in diesem schwer, in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff fast nicht löslich ist. Durch Behandlung mit  $1\frac{1}{2}$  Thl. Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht im Rohr bei  $120^{\circ}$  geht sie zum Theil in das *Sulfon*  $[C_6H_3(NO_2)_2]_2SO_2$  über, welches gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt  $240$  bis  $241^{\circ}$  bildet, die in Alkohol und Schwefelkohlenstoff fast nicht, sehr schwer in Eisessig löslich sind. — *p-Dichlornitrobenzol*  $C_6H_3Cl_{[1]}NO_{2[2]}Cl_{[4]}$  (Schmelzpunkt  $54,5^{\circ}$ ) (3) wird durch alkoholisches Schwefelkalium in *Monochlornitrophenylsulfid*  $[C_6H_3Cl(NO_2)]_2S$  übergeführt, ein aus Eisessig in dunkelgelben, zwischen  $149$  und  $150^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirender Körper. Derselbe ist in Alkohol fast nicht, in Essigsäure schwer löslich. Verwendet man alkoholisches Kaliumsulfhydrat, so entsteht aus dem p-Dichlornitrobenzol *Monochlornitrophenylsulfhydrat*  $C_6H_3Cl(NO_2)SH$ ; gelbe Tafeln vom Schmelzpunkt  $212$  bis  $213^{\circ}$ , die sich in Eisessig schwer, sehr schwer in Alkohol lösen. Diese geben durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung eine Verbindung der Formel  $C_{12}H_5Cl_2N_2S_8[(C_6H_3ClSHN)_2=N_2=S?]$ , welche mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus 90 procentiger Essigsäure um-

(1) JB. f. 1876, 276; f. 1868, 846. — (2) JB. f. 1868, 845. — (3) JB. f. 1868, 847 und JB. f. 1877, 424.

krystallisirt gelbe, bei  $147^{\circ}$  schmelzende Nadeln darstellt, die in Essigsäure ziemlich leicht, wenig in Alkohol und nicht in Schwefelkohlenstoff sich lösen. Erwärmt man sie mit Salpetersäure von 1,34 spec. Gewicht, so entstehen unter stürmischer Reaction mit Wasserdämpfen flüchtige Krystalle, welche aus wässerigem Alkohol, in welchem sie sich leicht wie auch in Schwefelkohlenstoff und Essigsäure lösen, in Nadeln vom Schmelzpunkt  $103,5^{\circ}$  anschleifen und die Formel  $C_6H_5ClN_2S(=C_6H_5Cl-\overline{SN=N})$ . — *m*-Dichlornitrobenzol  $C_6H_5Cl_{[1]}NO_{2[3]}Cl_{[5]}$  (1) scheidet mittelst alkoholischen Kaliumsulfhydrats *Tetrachlorazoxybenzid*  $(C_6H_5Cl_2)_2N_2O$  aus, das bei 171 bis  $172^{\circ}$  schmilzt.

C. Willgerodt (2) veröffentlicht weitere (3) Untersuchungen über  $\alpha$ -Monochlordinitrobenzol (4). — Durch Kochen von  $\alpha$ -Monochlordinitrobenzol und *Sulfocarbaniid* am Rückflussthler in alkoholischer Lösung scheiden sich gelbe, nicht näher charakterisirte Nadeln aus, während in der Mutterlauge  $\alpha$ -Dinitrophenylanilin verbleibt. Letzteres wird in größerer Menge ohne Beimengung der gelben Nadeln gewonnen, wenn man gleiche Theile der Ingredienzien mit Alkohol von 0,8168 sp. G. auf 130 bis  $150^{\circ}$  im Rohr erhitzt. — *Diäbromdiphenylharnstoff* (5) (1 g) wirkt auf  $\alpha$ -Monochlordinitrobenzol (0,6 g) bei 160 bis  $170^{\circ}$  (6 Stunden lang) unter Entstehung von  $\alpha$ -Dinitrophenylbromanilin ein, neben Kohlensäure und Bromanilinchlorhydrat. Der neue Körper  $(NH(C_6H_4Br)[C_6H_5(NO_2)_2])$  scheidet sich in breiten blafsroth gefärbten, zwischen 152 und  $153^{\circ}$  schmelzenden Nadeln aus, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich sind. Am besten krystallisirt er aus Eisessig. — Mit *Naphtalin* giebt  $\alpha$ -Monochlordinitrobenzol ein Additionsproduct der Formel  $C_{10}H_8$ ,  $C_6H_5(NO_2)_2Cl$ , welches man durch Zusammengießen concentrirter alkoholischer Lösungen der Componenten erhält. Es schmilzt bei  $78^{\circ}$ ; in Aether, Alkohol und

(1) JB. f. 1875, 367; siehe auch Ber. 1878, 988 (Corresp.) und Bull. soc. chim. [2] 20, 585. — (2) Ber. 1878, 601. — (3) JB. f. 1876, 692. — (4) JB. f. 1868, 245; siehe auch den vorhergehenden Artikel. — (5) JB. f. 1869, 667 und f. 1875, 718.

Eisessig ist es leicht, in Wasser nicht löslich und wird es durch Basen in seine Bestandtheile zersetzt. Ein analoges Product wird mittelst *Phenanthren* erhalten, während *Anthracen* nicht zu wirken scheint. Das *Phenanthren- $\alpha$ -Monochlordinitrobenzol* zeigt lange orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt  $44^{\circ}$ . — *Asoverbindungen* scheinen gegen  $\alpha$ -Monochlordinitrobenzol nicht zu reagiren.

A. Laubenheimer (1) berichtet Weiteres über *Ortho-dinitrobenzolderivate* (2). — o-Dinitrobenzol bildet mit alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit, durch Erhitzen auf 100 bis  $110^{\circ}$  in Verlauf von ein paar Stunden neben Ammoniumnitrit *o-Nitroanilin* (3) (Schmelzpunkt  $71,5^{\circ}$ ). — *Monochlordinitrobenzol* (4) scheidet nach dem Schütteln mit alkoholischem Aethylamin Nadeln von *Monochlornitrophenyläthylamin*  $C_6H_5Cl(NO_2) \cdot NH \cdot C_2H_5$  aus, die aus Alkohol umkrystallisirt glänzend goldgelb erscheinen, bei 83 bis  $84^{\circ}$  schmelzen und in Wasser nicht, hingegen in heißem Alkohol sowie in Aether löslich sind. Auch in kalter concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich unverändert auf. — *p-Toluidin* reagirt analog mit Monochlordinitrobenzol unter Bildung von *Monochlornitrophenyl-p-tolylamin*  $C_6H_4Cl(NO_2) \cdot NH \cdot C_7H_7$  (rothe Nadeln) neben *Di-azamidotoluol*  $C_7H_7 \cdot N=N \cdot NH(C_7H_7)$  (gelbe Nadeln). Letzteres wird zur Gewinnung des Monochlornitrophenyl-p-tolylamins durch Erwärmen mit Eisessig zersetzt und dieses daraus umkrystallisirt. Es bildet kleine rothe, bei  $124^{\circ}$  schmelzende, in heißem Alkohol sowie Eisessig leicht lösliche Nadeln. — *Monochlornitrophenyl-m-phenylendiamin* erhält man durch sehr vorsichtiges Erwärmen von gleichen Theilen m-Phenylendiamin und Monochlordinitrobenzol mit etwas Alkohol bis zur Lösung, Hinstellen des Rohproducts während zweier Tage und Ausziehen der fest gewordenen Masse durch Salzsäure. Aus dem salzs. Salz der Base gewinnt

(1) Ber. 1876, 1155. — (2) JB. f. 1876, 382 und dieser JB. S. 329. — (3) JB. f. 1874, 381; die daselbst erwähnte Beobachtung von Rinne und Zincke über das Auftreten eines schwefelhaltigen Körpers konnte Laubenheimer bestätigen. — (4) JB. f. 1876, 376.



man diese durch einfaches Umkrystallisiren aus heißem Alkohol unter Abspaltung der Säure. Die Base krystallisirt in carminrothen seideglänzenden kleinen, bei 150 bis 151° schmelzenden Nadeln, die in heißem Alkohol sowie in Aether leicht, in kaltem Wasser fast unlöslich sind. — *Harnstoff* giebt kein einfaches Derivat, sondern (beim Erhitzen während mehrerer Stunden auf 165°) *Monochlornitroanilin* (1) vom Schmelzpunkt 123 bis 124°; dieses wird auch mittelst Acetamid gebildet. — Aus Halogen- und Nitroderivaten des Anilins (*m-Chloranilin* und *m-Nitroanilin*) konnten keine den beschriebenen Körpern entsprechende Derivate erhalten werden. — *Monobromdinitrobenzol* wird durch Kochen mit Natronlauge in ein Gemenge von zwei isomeren *Monobromnitrophenolen* übergeführt, von denen als Nebenproduct das von Brunck (2) beschriebene (88° Schmelzpunkt), als Hauptproduct das Derivat  $C_6H_5(OH)_{[1]}NO_{2[2]}Br_{[1]}$  entsteht. Die Isomeren werden nach der Destillation mit Wasserdampf, worin sie beide flüchtig sind, durch fractionirte Krystallisation aus Ligroin getrennt. Dabei scheiden sich zunächst Blättchen des bei 88° schmelzenden Körpers und darauf Prismen des neuen aus, welche durch Auslesen und Umkrystallisiren rein zu erhalten sind. Diese haben den Schmelzpunkt 44° und lösen sich leicht in Alkohol, Aether oder Ligroin. Das *Natriumsalz*  $C_6H_5BrNO_2(ONa)$  bildet scharlachrothe, in Wasser leicht lösliche, das *Baryumsalz*  $[C_6H_5Br(NO_2)O]_2Ba + H_2O$  dunkelrothe, in Wasser schwer lösliche, das *Calciumsalz*  $[C_6H_5Br(NO_2)O]_2Ca + H_2O$  (oder  $2H_2O$ ?) orangegelbe, in Wasser schwer lösliche Nadelchen; das *Silbersalz*  $C_6H_5Br(NO_2)OAg$  einen dunkelrothen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag.

P. Hepp (3) berichtet Weiteres (4) über *Trinitrobenzol*. Durch Ankrystallisiren aus *Benzol* erhält man daraus große prismatische Krystalle von einer Verbindung aus beiden Kör-

(1) JB. f. 1875, 666. — (2) JB. f. 1867, 618; Laubenheimer bezeichnet dieses Phenol als  $C_6H_5(OH)_{[1]}NO_{2[2]}Br_{[1]}$ . — (3) Bull. soc. chim. [3] 30, 4. — (4) JB. f. 1876, 875.

pern nach der Formel  $C_6H_3(NO_2)_3$ ,  $C_6H_5$ . Auch mit *Naphtalin* in alkoholischer Lösung verbindet sich das Trinitrobenzol zu der allerdings sehr unbeständigen, aus Alkohol nicht unzersetzt umskrystallisirenden Verbindung  $C_6H_3(NO_2)_3$ ,  $C_{10}H_8$ , welche bei 152 bis 153° schmilzt. — Die Verbindung mit Anilin  $C_6H_3(NO_2)_3$ ,  $C_6H_5NH_2$ , welche analog der vorhergehenden entsteht, erscheint in rothen, zwischen 123 und 124° schmelzenden Nadeln, welche in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich sowie unbeständig sind. — Das homologe *Dimethylanilin*-Additionsproduct bildet dunkelviolette lange, bei 106 bis 108° schmelzende Nadeln. Das gewöhnliche *Trinitrotoluol* (Schmelzpunkt 82°) (1) giebt mit den erwähnten Körpern analoge Additionsproducte. — Nitriert man *p*-Dinitrobenzol (2) (171° Schmelzpunkt) und behandelt das Product (*isomeres Trinitrobenzol*?) mit Anilin und Alkohol, so erhält man einen bei 153° schmelzenden Körper von der wahrscheinlichen Formel  $C_6H_3(NO_2)_3NHC_6H_5$  neben Diazoamidobenzol.

E. v. Gerichten (3) erhielt durch Eintragen von Chlorcymol (Siedepunkt 214°) (4) in ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure *Monochlordinitrocymol*  $C_{10}H_{11}(NO_2)_2Cl$  in weißlichen monoklinen Prismen, die sich an der Luft braun färhen und in heißem Alkohol leicht löslich sind. Sie schmelzen zwischen 108 und 109° (5). — In analoger Weise entsteht aus Bromcymol (Siedepunkt 228 bis 229°) *Mono-bromdinitrocymol* vom Schmelzpunkt 97 bis 98°, das ebenfalls wie das Chlorderivat in gelblichweißen Prismen aus Alkohol krytallisirt. — Das von Fittica (6) beschriebene feste *Nitrocymol* ist nach Gerichten wahrscheinlich ein nicht der Cymolreihe zugehöriger Körper.

(1) JB. f. 1868, 588; f. 1875, 877. — (2) JB. f. 1874, 881. — (3) Ber. 1878, 1091. — (4) JB. f. 1878, 482. — (5) Vgl. Ladenburg und Engelbrecht, JB. f. 1877, 577. — (6) JB. f. 1878, 868.

## Amine der Fettreihe.

Die Mittheilung von E. Schmidt (1) über die Identität von *Mercurialin* mit *Methylamin* ist auch in ein anderes Journal (2) übergegangen. Nachzutragen ist Folgendes: *Mercurialinplatinchlorid* (*Methylaminplatinchlorid*) krystallisirt nach den Messungen von Lüddecke im hexagonalen System; dünnen sechsseitigen Täfelchen, welche von den Rhomboëdern — 2 R und R begrenzt sind. 100 Thl. Wasser von 15° lösen davon 2,1 bis 2,3 Thl. Das *Golddoppelsalz*  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl}$ ,  $\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in langen nadelförmigen, in Wasser leicht löslichen

Krystallen. *Dimethyloxamid* (*Mercurialinoxamid*)  $\begin{array}{c} \text{CONH} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CONH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$

bildet bei 210° schmelzende Nadeln; sie werden durch Schütteln mit Oxalsäureäther und concentrirter wässeriger Methylamin- (resp. Mercurialin-)lösung gewonnen. — *Methylharnstoff* (*Mercurialinharnstoff*), aus schwefels. Methylamin (resp. Mercurialin) und cyans. Kalium, krystallisirt als *salpeters.* Salz  $(\text{CO} \begin{array}{c} \text{NHCH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array})_2, \text{HNO}_3$  in Prismen. — Ausser dem Methylamin findet sich auch noch etwas Trimethylamin in *Mercurialis annua*.

H. Köhler (3) theilt einige Bildungsweisen von *Aethylamin* mit. Es entsteht 1) durch Ueberleiten von Chloräthyl über erhitztes Quecksilberamidochlorür ( $\text{Hg}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ ) sowohl als Quecksilberamidochlorid ( $\text{HgNH}_2\text{Cl}$ ); 2) in geringer Menge durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf entstehendes Natriumalkoholat und 3) als Chlorhydrat durch Schmelzen von krystallisirtem Natriumäthylat mit Chlorammonium, neben einer in speisförmigen Krystallen sublimirenden Verbindung.

A. Goldschmidt (4) hat das bereits erwähnte (5) *Aethylidenimidsilbernitrat* noch etwas sorgfältiger studirt und die Angaben von Mixter (6) über eine Modification der Formel  $8(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}) + 5\text{H}_2\text{O}$  bestätigt.

(1) JB. f. 1877, 480. — (2) Ann. Chem. 1882, 78. — (3) Ber. 1878, 2098. — (4) Ber. 1878, 1198. — (5) JB. f. 1877, 431 — (6) Daselbst, 452.

J. Romeny (1) hat vorläufige Versuche zur Darstellung von *Methylenmethyamin* angegeben. Dasselbe bildet sich beim Hindurchleiten von *Trimethylamin* im Wasserstoffstrom durch eine dunkelroth glühende Röhre neben Ammoniak, Cyan, Kohlenwasserstoffen und *Hexamethylenamin*, welches sich im Destillat krystallinisch vom Methylenmethyamin scheidet. Dieses (nach der Dampfdichtebestimmung) hat die Formel  $(C_2H_5N)_2$ , bildet ein *Platindoppelsalz* und spaltet sich durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Methylaldehyd und Methylamin.

A. Bleunard (2) beschreibt eine Verbindung von *Trimethylamin* und *Schwefelkohlenstoff*  $(CH_3)_3N$ ,  $CS_2$ , welche Er mittelst Hindurchleiten von ersterem durch ein Gemenge von gleichen Theilen Schwefelkohlenstoff und Alkohol erhielt. Der neue Körper erscheint in weissen, bei  $125^\circ$  schmelzenden Nadeln, welche in verdünntem Alkohol und Chloroform ziemlich, kaum löslich in absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol sind und mit Wasser eine milchige Trübung geben. Er dissociirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, verbindet sich indeß mit Säuren (verdünnt angewendet) und mit Salzen. Salzsäure giebt die Verbindungen  $(CH_3)_3NCS_2$ ,  $HCl$  und  $2(CH_3)_3NCS_2$ ,  $3HCl$  und analoge geben Schwefelsäure sowie Salpetersäure. Phosphorsäure erzeugt den Körper  $2(CH_3)_3NCS_2$ ,  $H_3PO_4$ .

B. Brauner (3) machte Mittheilung über die Umwandlung von *Isobutyljodid* (4) in *Trimethylcarbinolamin* (5). Ersteres wurde zu dem Ende mit Phosphorpentoxyd entwässert und durch sorgfältige Fractionirung gereinigt. Es zeigte sodann den Siedepunkt  $118,5$  bis  $118,8^\circ$ . Zur Umwandlung in das Amin erwärmte Er zunächst das Jodid (100 g) am Rückflusskühler mit Silbercyanat (84 g) anfangs auf  $70$  bis  $80^\circ$ , kühlte sodann das Ganze zur Mäßigung der Reaction und erhitze endlich einige Stunden im kochenden Wasserbade. Der hiernach in der Regel trocken

(1) Ber. 1878, 895. — (2) Compt. rend. 87, 1040. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 89; Ann. Chem. 1878, 65. — (4) JB. f. 1871, 398, 580, (2). — (5) JB. f. 1872, 625.

gewordene Kolbeninhalt wurde zu 46 g mit 80 g gepulvertem Kali destillirt und das Destillat in verdünnte Salzsäure geleitet. Das danach durch Destillation mit Kalilauge aus dem Chlorhydrat abgeschiedene Amin siedete zwischen 43 und 65° und bestand zu etwa  $\frac{2}{3}$  aus Trimethylcarbinolamin (Siedep. 45 bis 47°) und  $\frac{1}{3}$  Isobutylamin. Die Salze des Trimethylcarbinolamins erwiesen sich mit den früher (1) beschriebenen identisch; zum weiteren Vergleich zwischen diesem und dem Isobutylamin wurden noch dargestellt: *schwefels.*, *salpeters.* und *oxals.* *Trimethylcarbinolamin*.

W. G. Mixer (2) beschreibt das *Amylidenaminsilbernitrat* ( $C_5H_{10}NH$ )<sub>2</sub>AgNO<sub>3</sub> (*Valeralammoniaksilbernitrat*) (3), welches Er durch freiwillige Verdunstung alkoholischer Lösungen von Valeraldehydammoniak (aus Valeraldehyd vom Siedepunkt 95 bis 105°) und Silbernitrat erhielt, als eine in Wasser, wässrigem Ammoniak, Alkohol und Aether nicht, dagegen in alcoholischem Ammoniak lösliche Verbindung. Dieselbe giebt in Aether suspendirt durch Schwefelwasserstoff neben Silber und Schwefel ein Oel, das wahrscheinlich ein Gemisch der Körper  $C_{15}H_{30}N_2$  und  $C_5H_{10}S$  darstellt. — A. Goldschmidt (4) erhielt ein *Amylidenimidsilbernitrat* von der Formel  $(C_5H_9NH)$ <sub>2</sub>AgNO<sub>3</sub> als Niederschlag, der sich durch Hinzufügen von starker Silbernitratlösung zu in Aether gelöstem Valeraldehydammoniak bildet.

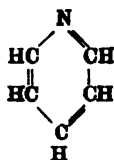
W. Ramsay (5) hat Weiteres (6) über *Picolinderivate* mitgetheilt. Bei der Oxydation des *Lutidins* mittelst übermangans. Kaliums bildet sich, entgegengesetzt dem früheren Bericht, ein Gemenge von gewöhnlicher *Dicarbopyridensäure* ( $\alpha$ -) (7) mit den Isomeren  $\beta$ - und  $\gamma$ -Dicarbopyridensäure. Aus der ersteren wurde noch das wasserhaltige *Calciumsalz*  $C_7H_5NO_4Ca$ ,  $2\frac{1}{2}H_2O$  bereitet. —  $\beta$ - und  $\gamma$ -Dicarbopyridensäure scheidet man auf die Weise hauptsächlich von der  $\alpha$ -Säure, daß man das Gemisch der Kaliumsalze unvollständig mit Bleinitrat fällt, wodurch die

(1) JB. f. 1872, 636. — (2) Sil. Am. J. [3] 115, 205. — (3) JB. f. 1864, 417. — (4) Ber. 1878, 1200. — (5) Phil. Mag. [5] 6, 19. — (6) JB. f. 1877, 486 f. — (7) JB. f. 1871, 754.

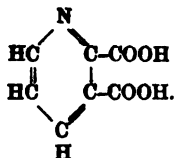
letztere ausfällt, während  $\beta$ - und  $\gamma$ -Säure in der Mutterlauge verbleiben neben etwas  $\alpha$ -Säure. Die drei Säuren werden sodann nach der Entfernung des Bleis durch fractionirte Krystallisation ihrer wässerigen Lösungen getrennt. —  $\beta$ -Dicarbopyridensäure  $C_7H_5NO_4$ ,  $1\frac{1}{2}H_2O$ , welche sich neben dem Reste der  $\alpha$ -Säure, von der sie durch wiederholtes Umkrystallisiren getrennt wird, zunächst abscheidet, bildet mikroskopische Octaëder, die sich bei 244 bis 245° unter Kohlensäureentbindung und Entstehung von Pyridin zersetzen und sehr wenig (1:1000) in Wasser sowie in Aether, reichlicher in Alkohol sich lösen. Die Säure giebt mit den meisten Metallsalzlösungen Niederschläge. Das Ammoniumsalz krystallisirt in ziemlich löslichen Nadeln, das Calciumsalz  $C_7H_5NO_4Ca$ ,  $2H_2O$  in schwierig löslichen Nadeln, das nicht völlig reine Eisensalz  $(C_7H_5NO_4)_2Fe_2$  ist ein weißlicher Niederschlag, das Bleisalz  $C_7H_5NO_4Pb$ ,  $2H_2O$  eine weiße, in Wasser spärlich lösliche Masse, das Silbersalz (durch das Ammoniumsalz)  $C_7H_5NO_4Ag_2$  ist dem vorhergehenden sehr ähnlich. Der Methyläther bildet zerfließliche weiße Nadeln, das Chlorid (mittels Phosphorchlorid) eine bei 49° schmelzende krystallinische Masse. —  $\gamma$ -Dicarbopyridensäure wird aus der Mutterlauge der  $\beta$ -Säure gewonnen; sie zeigt seidenartige kleine Spießse, die ziemlich in Wasser (1,158 zu  $100H_2O$ ), leicht in Alkohol und Aether löslich sind und sich wie die Isomeren bei 241 bis 245° in Pyridin und Kohlensäure zerlegen. Mit Lösungen schwerer Metalle giebt die  $\gamma$ -Säure zum Theil Niederschläge. Das Ammoniumsalz  $C_7H_5NO_4(NH_4)_2$  bildet weiße Nadeln, das Calciumsalz (wahrscheinlich mit 1 Mol. Wasser) kleine Tafeln, das Silbersalz  $C_7H_5NO_4Ag_2$  einen flockigen Niederschlag.  $\gamma$ -Dicarbopyridenchlorid, in gewöhnlicher Weise bereitet, ist ein zwischen 88 bis 89° schmelzender, obschon schwierig erstarrender und gegen 265° siedender Körper. — In der Mutterlauge von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Dicarbopyridensäure hinterbleibt noch eine bittere Substanz, die aus neutraler Säure-Lösung durch Silber- oder Bleinitrat gefällt werden kann. — Neben dem bekannten Dipyridin (1) bildet sich aus Pyridin und

Natrium wahrscheinlich ein *Isodipyridin* in Form eines bei 286 bis 305° siedenden, in einer Kältemischung nicht erstarrenden Oels, das sehr wenig in Wasser löslich ist und mit Alkohol sowie Aether in allen Verhältnissen gemischt werden kann. Das *Chlorhydrat* giebt mit Platinchlorid ein gelbes krystallinisches Präcipitat der Formel  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . *Isodipyridin-Methyljodid*  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2CH_3J$  wird aus der Mischung und sodann Verbindung der Componenten durch Alkohol gefällt als ein rothes Pulver, das in absolutem Alkohol wie in Aether nicht, in wässrigem Alkohol wenig löslich ist. Das *Isodipyridin-Methylchlorid* ist ein gelber Syrup, der mit Platinchlorid den Niederschlag  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2(CH_3Cl) \cdot PtCl_4$  giebt. — Von *Dipicolin* (1) bestimmte Ramsay die Dampfdichte, welcher die Formel  $C_{12}H_{14}N_2$  entsprach. Dasselbe hat das spec. Gewicht 1,12 und den Siedepunkt 310 bis 320°. — Das *Platindoppelsalz* des *Dipicolinchlorhydrats* hat die Formel  $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . *Dipicolinmethyljodid*  $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2CH_3J$ , durch einen Ueberschuss von Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, bildet ein aus einem röthlichgelben, allmählich erstarrenden Oel durch Alkohol abscheidbares gelbes Pulver, das fast unlöslich in Alkohol und Aether, aber leicht löslich in Wasser ist. Durch Einwirkung von Silberoxyd geht es in das betreffende Hydroxyd über, welches mit Chlorwasserstoff und darauf Platinchlorid versetzt in das *Dipicolinchlormethylplatinchlorid*  $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2CH_3Cl \cdot PtCl_4$  übergeht. Das Dipicolinmethyljodid bildet auch ein *Hexajodid*  $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2CH_3J \cdot J_6$ , wenn man es in heisser wässrig-alkoholischer Lösung mit einer starken alkoholischen Jodlösung versetzt. — Mit *Bromwasser* giebt Dipicolin ein lederfarbenes Präcipitat, annähernd von der Formel  $C_{12}H_{14}N_2 \cdot Br \cdot 2HBr$ ; durch *Oxydation* werden mehrere Säuren gebildet. — Auf Grund vorstehender Versuche legt Ramsay dem *Pyridin* die Constitutionformel

(1) JB. f. 1857, 896.



bei, sowie den *Dicarboxypyridinsäuren* ähnliche, auf diesen basirende, z. B. :



Hanriot (1) stellte durch Einwirkung während zwölf Stunden auf dem Wasserbade im Rohr von Trimethylamin auf Monochlorhydrin *Trimethylglyceramin* dar, dessen *Platindoppelsalz*  $[\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$  orangefarbene, augenscheinlich quadratische Tafeln bildet, die im Vacuum Chlorwasserstoff verlieren und in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind.

E. Schmidt (2) theilt mit, daß Er bei der Synthese organischer Säuren die Bildung von tertiären Aminbasen beobachtet habe, wie Er z. B. bei der Darstellung von *Isobutylameisensäure* das Auftreten von *Triisobutylamin* zeigt. Er findet darin eine Erklärung, daß bei der Umwandlung des Isobutyljodids in Isobutylcyanid sich nebenher durch freiwerdendes Ammoniak Aminbasen bilden, welche nach und nach gänzlich in tertiäre übergeführt werden und zwar durch die Einwirkung von überschüssigem Jodisobutyl auf die primären und secundären.

Im Anschluß daran macht R. Sachtleben (3) einige Angaben über das *Triisobutylamin*  $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ . Dasselbe geht, durch Kalilauge aus dem salzsauren Salz als Oelschicht abgeschieden, bei 184 bis 186° über und stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark ammoniakalischem, etwas an Häringslake erinnerndem Geruch dar; es ist leichter als Wasser und

(1) Compt. rend. 66, 1335. — (2) Ber. 1878, 728. — (3) Ber. 1878, 798.



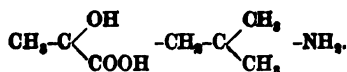
nicht mischbar mit demselben. Spec. Gewicht 0,785. Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich und hygroskopisch, weshalb nicht oder schwer krystallisirt zu erhalten. Das *Platindoppelsalz* bildet, aus Wasser krystallisirt, orangerothe, Salmiak ähnlich gestreifte Blätter oder, langsam ausgeschieden, große rechteckige Tafeln, die kein Krystallwasser enthalten.. Das *Golddoppelsalz* stellt einen hellgelben amorphen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag dar. Das *oxalsäure* Salz scheidet sich aus Wasser in langen, glänzenden Nadeln aus. Isobutyljodid verwandelt die Base beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 120 bis 130° in eine strahlig krystallinische Masse, wohl *Tetraisobutylammoniumjodid*.

Rudneff (1) theilt über das *Trimethylcarbinamin* (2) Folgendes mit. Die Salze der einbasischen Säuren mit dem Amin sind beständig; die neutralen Salze zweibasischer Säuren sind unbeständig, indem sie das Amin beim Eindampfen zum Theil verlieren. *Tertiäres Butyljodür* bildet das Salz  $(C_4H_9)_3NH.HJ$ , welches beim Destilliren mit Kalilösung *Monobutylamin* giebt. Derselbe erhielt als Nebenproduct bei der Darstellung der Dimethyläthyleessigsäure *Dimethyläthylcarbinamin*. Das *saure Salz* krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Das *Platindoppelsalz* bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver; mit Schwefelkohlenstoff verbindet sich die Base zu *thiocarbaminsaurem Salz*  $CS(NHC_4H_9)(SNH_2C_4H_9)$ , woraus durch Quecksilberchlorid das *tertiäre Butylenöl* dargestellt wurde, welches bei 142° siedet und bei 10,5° schmilzt. Mit tertiärem Jodbutyl verbindet sich die Base direct; sie selbst siedet bei 45°.

R. Schiff (3) erhielt *Nitrososulfurin* durch Einwirkung von *Furfurinsulfat* (4) auf Kaliumnitrit in bei 112° schmelzenden Krystallen. Es muß aber mit sehr verdünnten Lösungen operirt werden; sind dieselben concentrirt, so entsteht ein bei 94° schmelzender Körper  $C_{30}H_{37}N_5O_{15}$ .

(1) Ber. 1878, 988, 1988; Bull. soc. chim. [2] 33, 589; 33, 537. —  
 (2) JB. f. 1872, 625. — (3) Gazz. chim. ital. 9, 76; Ber. 1878, 1250. —  
 (4) JB. f. 1877, 725.

W. Heintz (1) theilt mit, daß Er aus dem schon früher (2) als Amidotrimethylbutylactid bezeichneten Körper  $C_7H_{13}NO_2$  durch Kochen mit Barythydratlösung und Ausfällen mit Kupfer- vitriollösung das *Kupfersalz* der *Amidotrimethylbutylactinsäure* oder *Amidotrimethyloxybuttersäure* erhalten habe, welches kleine blaugrüne mikroskopische Krystalle bildet. Es wird jedoch nur ein Theil des Lactids in die Säure übergeführt; viel davon bleibt unverändert. Das Kupfersalz  $C_7H_{13}NO_2Cu + 2H_2O$  ist in heissem Wasser schwer löslich und bildet unter dem Mikroskop betrachtet kurze schiefe rhombische Prismen. In Alkohol ist das Salz leichter löslich mit tief blauer Farbe, es krystallisiert daraus in kleinen blauen Nadeln, welche Krystallwasser und Krystallalkohol enthalten. Die durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene *Amidotrimethyloxybuttersäure* ist in Wasser ziemlich leicht löslich, kaum löslich in Alkohol oder Aether. Langsam krystallisiert sie in klinorhomboëdische Prismen. Beim Erhitzen spaltet sie sich in Wasser und Lactid, welches in glänzenden farblosen prismatischen Krystallen sublimiert. Das *Silbersalz* bildet eine feste, gummiartige Masse, deren wässrige Lösung durch Alkohol nicht gefällt wird. Durch Lösen von 16 Thl. der Amidosäure in Wasser, welches 10 Thl. Schwefelsäurehydrat enthält, wird *neutrale schwefels. Amidotrimethylbutylactinsäure* erhalten, die concentrisch gruppirte prismatische Krystalle vorstellt. Durch Lösen der Amidosäure in *Salzsäure* entsteht eine Verbindung  $C_7H_{13}NO_2 + HCl$ , die unter dem Mikroskop Nadeln oder quadratische Täfelchen bildet. — Die entsprechende *Salpetersäureverbindung* stellt mikroskopische Krystalle, flache Nadeln, Blättchen oder sechseitige Täfelchen dar. — Heintz giebt der Amidosäure die Formel :



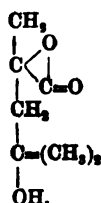
Im Anschluss an die vorige Abhandlung berichtet

(1) Ann. Chem. 1882, 329. — (2) JB. f. 1877, 443.

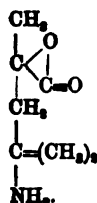
W. Heintz (1), daß Er bei der Einwirkung von *Blausäure* auf *sahe. Diacetonamin* neben dem schon früher (2) von Ihm dargestellten *Amidotrimethylbutylactid*, welches, wie eben gezeigt worden, in die betreffende *Amidosäure* übergeführt wird, noch drei andere Körper erhalten habe, nämlich *Amidobuttersäure*  $C_4H_7NO_2$ , dann *Amidotrimethyloxybutyronitril* (*Nitrilodiacetonamin*) und die damit isomere Base *Amidotrimethyloxypropylcarbylamin* (*Carbylodiacetonamin*). — Nachdem das Lactid durch Ueberführen in amidotrimethyloxybutters. Kupfer entfernt worden, wird die alkoholische Lösung mit Aether gefällt, der entstandene Niederschlag in Wasser gelöst, vorhandene Oxalsäure und Kalk entfernt, worauf sich beim Verdunsten Krystalle absetzen, die beim Kochen mit Kupferoxyd eine tief blaue Lösung geben, aus der sich röthlichblaue zarte Blättchen abscheiden, die in Wasser nicht ganz leicht löslich sind. Alkohol fällt die wässrige Lösung; der Analyse zufolge liegt *Amidobuttersäure* vor. Bei der umständlichen Darstellung und Entfernung des amidotrimethyloxybutters. Kupfers wird außerdem ein *oxale. Salz* erhalten, welches kleine prismatische, schief rhombische Krystalle bildet; sie sind in Wasser ziemlich leicht löslich, unlöslich in Alkohol; *Platinchlorid* bildet damit eine Verbindung, die in Wasser schwer löslich ist und daraus in gelben bis rothgelben rhombischen Prismen krystallisirt. Das *sahe. Salz* bildet große farblose Prismen; concentrirte Natronhydratlösung und Ausziehen mit Aether liefern die *Basis* selbst, welche jedoch nur amorph erhalten werden konnte. Aus den Analysen des *oxale. Salzes* und des *Platinsalzes* folgert Er die Formel  $C_7H_{14}N_2O$  für die *Basis* und  $C_7H_{15}N_2OCl$  für das *sahe. Salz*. Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100 bis 110° wird die Base nicht verändert; durch längeres Kochen mit Barythydrat wird sie unter Abspaltung von Ammoniak in Amidotrimethylbutylactid verwandelt, woraus Er schließt, daß diese Base als ein Nitril anzusehen ist, weshalb Er sie als *Nitrilodiaceton-*

(1) Ann. Chem. 1882, 389. — (2) JB. f. 1877, 448.

amin bezeichnet. Die schon früher (1) dargestellte Verbindung  $C_7H_{13}N_2OCl$ , welche mit obiger Base isomer ist, hält Er für das dem Nitril isomere *Carbylamin* und bezeichnet sie als *Carbyldiacetonamin*, welches nur in fester Gestalt oder salzs. Lösung beständig ist, sonst sich leicht zersetzt. Rauchende Salzsäure bildet aus ihr dieselben Zersetzungsproducte, wie die Alkalien aus der Nitrilverbindung. — Amidotrimethylbutylactid wird durch salpetrige Säure in *Trimethyloxybutylactid*  $C_7H_{13}O_3$  verwandelt, welches in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche große farblose Krystalle bildet, die bei  $100^\circ$  verändert werden, indem ihre Löslichkeit abnimmt und sich aus der Lösung nur kleine farblose Krystallkörnchen absetzen. Der Körper ist der zu dem Amidotrimethylbutylactid zugehörige Alkohol, dessen Structur folgende ist :



Durch Kochen mit Barythydrat entsteht daraus eine Säure, die Er für Trimethyldioxybuttersäure halten zu dürfen glaubt. — Das Amidotrimethylbutylactid ist ein Amid und besitzt die Formel :



Nach W. Heintz (2) ist die Bildung des *Vinylacetonamins* (3) geknüpft an das Vorhandensein von Aldehyd im ver-

(1) JB. f. 1877, 448. — (2) Ann. Chem. 1881, 122. — (3) JB. f. 1877, 442.

wendeten Aceton. Es entsteht in größerer Menge durch Kochen von (10 g) saurem oxals. Diacetonamin mit (10 g) Aldehyd und (120 g) Alkohol am Rückflaskühler während 60 Stunden. Die abgeschiedene Masse (*oxals. Vinylldiacetonamin*) wird zur Reinigung mit heißem Alkohol gewaschen.

Derselbe (1) hat die Einwirkung des *Benzaldehyds* auf das *saure oxals. Diacetonamin* studirt und berichtet über das dabei entstehende Hauptproduct, das *Benzaldiacetonamin*. Beim Kochen von 1 Gewichtstheil Benzaldehyd, 1 Theil saurem oxals. Diacetonamin und 12 Theilen Alkohol scheidet sich in der anfangs klaren Flüssigkeit nach und nach ein Pulver aus, welches aus Wasser gereinigt wird und *oxals. Benzaldiacetonamin* ist. Durch concentrirte Kalilauge wird die freie Base abgeschieden, anfangs ölig, später festwerdend. Aus Aether scheidet sie sich in farblosen Nadeln ab, größere Krystalle bilden klinorhombische Prismen, die in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich sind. Die Base ist geschmacklos, von schwach aromatischem Geruch, entzündlich und brennt mit rufsender Flamme. Sie schmilzt bei  $61,2^{\circ}$  und kocht bei  $230^{\circ}$ . Mit Oxalsäure bildet sie ein schwer und ein leicht lösliches Salz; letzteres wird durch Platinchlorid selbst in ziemlich verdünnter Lösung gefällt. Die Zusammensetzung der Base ist  $C_{13}H_{11}NO$ ; mit Säuren bildet sie gut krystallisirende Salze. *Schwefels. Benzaldiacetonamin* bildet kleine Nadeln oder Prismen, die in kaltem und heißem Wasser leicht löslich sind, am besten aber aus verdünntem Alkohol erhalten werden, worin das Salz weniger schwer löslich ist als in absolutem; beim Erhitzen schmilzt das Salz unter Bräunung und Blasenwerfen. *Salpeters. Benzaldiacetonamin* bildet farblose, nadelförmige Krystalle, die in kaltem Wasser nicht ganz leicht löslich sind, leicht aber in heißem. Ebenso verhalten sie sich Alkohol gegenüber. Sie sind unlöslich in Aether. Das Salz ist nicht wasserfrei. — *Oxals. Benzaldiacetonamin* ist in Alkohol fast unlöslich, in Wasser schwer löslich. Es bildet

(1) Ann. Chem. 192, 62.

kurze prismatische Kryställchen, die wasserfrei sind. *Salz*. *Benzaldiacetonamin* ist farblos und bildet krystallinische Krusten oder kalbkugelförmige Krystalldrusen, die in Wasser leicht löslich, ebenso in Alkohol ziemlich löslich sind, unlöslich in Aether. Es enthält kein Wasser. Das betreffende *Platindoppelsalz* bildet warzenförmige Krystallaggregate oder, aus Alkohol unter Zusatz von Aether abgeschieden, langgestreckte, sechseckige Tafeln. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in kaltem und krystallwasserfrei. Kohlensäure verbindet sich nicht mit der Base; *Ätzsäure* scheidet aus der wässerigen Lösung kleine mikroskopische Prismen ab. *Goldchlorid* bildet mit ihr blafs-gelbe Krystalle; *Chromsäure* erzeugt gelbe, mikroskopisch kleine prismatische Krystalle der chromsauren Verbindung; mit *Phosphorsäure* bildet die Base farblose, concentrisch gruppirte Nadeln.

C. Klein (1) hat in Gemeinschaft mit Ch. Trechmann die Krystalle des  $\alpha$ -Benzdianishydroxylamins (2) gemessen und gefunden, daß sie triklin sind mit den Formen  $c = (001)$ ;  $m = (\bar{1}10)$ ;  $m' = (1\bar{1}0)$ ;  $r = (\bar{1}01)$ ;  $o = (\bar{1}12)$ . Das Achsenverhältniß ist  $a:b:c = 0,802472:1:1,153265$ .  $A = 104^\circ 21' 22''$ ;  $B = 106^\circ 14' 10''$ ;  $C = 79^\circ 52' 28''$ ;  $\alpha = 108^\circ 19' 16''$ ;  $\beta = 109^\circ 48' 32''$ ;  $\gamma = 74^\circ 43' 10''$ .

W. Heintz (3) stellte *Vanillodiäcetonamin* dar durch Kochen gleicher Theile *Vanillin* und *saurem oxals. Diäcetonamin* in 10 Theilen Alkohol, wobei sich ein feines weißes Pulver von *neutralem oxals. Vanillodiäcetonamin* ausscheidet, welches durch Kochen mit wenig Wasser von beigemengtem oxals. Ammoniak getrennt wird. Das Salz bildet entweder ein weißes Pulver oder gelbliche krystallinische Krusten; in Wasser ist es wenig löslich, unlöslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung färbt sich bei längerem Kochen intensiv gelb, ohne später etwas auszuscheiden. Durch kohlens. Natron kann die *freie Basis* daraus abgeschieden werden; sie bildet ein dickliches gelbgrünes Oel,

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 627. — (2) JB. f. 1877, 456. — (3) Ann. Chem. 184, 58.

welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Aus den Salzen ergibt sich die Zusammensetzung  $C_{14}H_{19}NO_3$ . Aether und Alkohol lösen sie mit gelber Farbe und zeigen stark alkalische Reaction. — Das *schwefels. Vaniliodiacetonamin* bildet mikroskopisch kleine, zarte, rechtwinkelige oder achteckige Blättchen, die in Alkohol unlöslich sind, etwas löslich in verdünntem, leichter löslich in kochendem Wasser. Das Salz enthält kein Krystallwasser. Das *salzs. Salz* bildet krümlige, aus feinen Nadeln bestehende Massen, die in Alkohol leicht löslich sind; aus der Lösung scheidet sie Aether in Form kleiner kugelter Körner ab ohne krystallinische Structur. Platinchlorid erzeugt einen braunrothen klebrigen Niederschlag von *salzs. Vaniliodiacetonaminplatinchlorid*, der in heissem Alkohol löslich ist, aber nicht krystallinisch erhalten werden kann. — Das *salpeters. Salz* bildet kleine Krystalldrusen prismatischer Krystalle oder rechtwinkliger Täfelchen, die in Alkohol ziemlich, in Wasser nicht ganz leicht löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt das Salz unter Bräunung und Aufschäumen, indem sich gelbe Dämpfe bilden. Durch Kochen mit starkem Alkohol entsteht das wasserfreie Salz, ein weisses Pulver bildend. Das krystallisirte Salz enthält ein Molekül Wasser, welches bei  $100^\circ$  leicht entweicht. Das wasserfreie Salz ist in Alkohol schwerer löslich, als das wasserhaltige.

#### Aromatische Amine.

A. Michael und L. M. Norton (1) machen Mittheilungen über die Einwirkung des Chlorjods auf *aromatische Amine*. *Acetanilid* wird durch Einwirkung von dampfförmigem Chlorjod in *Jodacetanilid* verwandelt, welches, aus heissem Wasser um-

(1) Ber. 1878, 107; vgl. auch L. M. Norton, Inauguraldissertation. Göttingen 1879.

krystallisirt, weisse rhombische Tafeln darstellt, bei  $181\frac{1}{2}^{\circ}$  schmelzend. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ebenso in heissem Wasser. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure entsteht *Jodanilin*. Man erhält, analog wie bei der Einwirkung von Chlor und Brom, die Paraverbindung. Mit viel Eisessig verdünnte concentrirte Salpetersäure wirkt auf das Parajodacetanilid unter Eliminiren der Acetylgruppe ein und bildet *Nérop-jodanilin*, welches lange orangerothe, bei  $122^{\circ}$  schmelzende Nadeln darstellt, die in Wasser kaum, in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind. — Dampfförmiges Chlorjod verwandelt *essigs. Anilin* unter Abkühlen in eine durch Wasser abscheidbare schwarze Masse, die am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen bei Gegenwart von Kalilauge gereinigt wird. Aus Alkohol krystallisirt daraus *Dijodanilin* in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt  $95$  bis  $95\frac{1}{2}^{\circ}$ . Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, ebenso in Eisessig. Reines Dijodanilin geht mit Wasserdämpfen leicht über, unreines schwierig. Das *anil. Salz* bildet sich beim Auflösen in concentrirter siedender Salzsäure und bildet weisse Nadeln, die in Aether fast unlöslich sind und durch Wasser gespalten werden. Concentrirte Salpetersäure und auch Schwefelsäure zersetzen das Dijodanilin. — Chlorjod wirkt auf *sal. Anilin* unter Bildung von *Trijodanilin* ein. Die durch Wasser aus der Flüssigkeit abgeschiedenen röthlich gefärbten Nadeln werden nach dem Auskochen mit Eisessig aus Alkohol umkrystallisirt und schmelzen dann rein bei  $185\frac{1}{2}^{\circ}$ ; es ist nicht löslich selbst in heissem Wasser, etwas in concentrirter heisser Salzsäure, fällt aber beim Erkalten wieder aus. In kaltem Alkohol fast unlöslich, leicht in kochendem. Schwefelkohlenstoff und Essigäther lösen es sehr leicht; mit Wasserdämpfen ist es flüchtig mit penetrantem Geruch. Concentrirte Salpetersäure sowie Schwefelsäure wirken ähnlich wie auf Dijodanilin. Das Trijodanilin ist vollkommen identisch mit dem von Stenhouse (1) aus in Salzsäure gelöstem Chlorjod auf

(1) JB. f. 1864, 421.



Amilinsalze erhaltenen Körper. — Bei der Einwirkung des Chlorjods auf *Metanitranilin* entsteht hauptsächlich *Dijod-m-nitranilin*, bei  $145\frac{1}{2}^{\circ}$  schmelzend. Es stellt gelbe Nadeln dar, die in Alkohol leicht löslich, fast unlöslich in kaltem Essigäther sind. Concentrirte Salzsäure bildet das *salzs. Salz*, welches durch Wasser wieder zersetzt wird. Neben dieser Verbindung erhielten Sie noch in geringerer Menge eine bei 85 bis  $96^{\circ}$  schmelzende Verbindung, die Sie für ein *Monojodderivat* des Metanitranilins ansprechen. — *Paranitranilin* wird durch Chlorjod gleichfalls in zwei Verbindungen übergeführt. Durch Verdünnen der *salzs. Lösung* mit Wasser nach der Einwirkung wird ein krystallinischer Niederschlag gefällt, der mit heissem Wasser behandelt zum grössten Theil in Lösung geht. Es scheidet sich später *Monojodparanitranilin* in canariengelben langen Nadeln ab, bei  $105\frac{1}{2}^{\circ}$  schmelzend. Es ist in kaltem und heissem Alkohol sehr leicht löslich, auch ziemlich leicht in heissem Wasser. Concentrirte Salzsäure bildet das *salzs. Salz*, welches bei 162 bis  $164^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt; Wasser zersetzt es. Das in heissem Wasser unlösliche Nebenproduct, welches ausschliesslich entsteht beim Einleiten von (2 Mol.) Chlorjod in eine Lösung von Paranitranilin in Chloroform, ist *Dijod-p-nitranilin*, gelbe Nadeln oder Prismen darstellend, die bei 244 bis  $245^{\circ}$  schmelzen. In Alkohol ist es schwer löslich, leichter in Chloroform, Essigäther und Nitrobenzol. — Chlorjod wirkt nicht auf *Acetparatoluid* ein, wohl dagegen auf eine *salzs. Lösung* des Paratoluidins unter Bildung von *Dijod-p-toluidin*, welches in feinen, verästelten, bei  $124\frac{1}{2}^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. In kaltem Alkohol ist es ziemlich, in heissem leicht löslich. — Chlorjod verwandelt in Eisessig gelöstes *Acetorthotoluid* in *Monojodacet-o-toluid*, welches aus Wasser oder Alkohol in kurzen dicken, bei  $165\frac{1}{2}^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und Essigäther löslich sind. Die Verbindung löst sich ohne Jodscheidung in concentrirter Salpetersäure. Durch Kochen mit Salzsäure entsteht ein in Nadeln krystallisirendes *salzs. Salz des Monojod-o-toluidins*; die Base selbst krystallisirt aus Alkohol

in langen weißen Nadeln, die bei  $86^{\circ}$  schmelzen. Sie ist in Wasser, selbst in heißem sehr schwer löslich; leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Sie ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie in der Wärme unter Entwicklung von Joddämpfen. Das *Nitrat* der Base ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in farblosen Nadeln. Das *saes. Salz* bildet ein *Platindoppelsalz*, welches schlecht krystallisirt; salpetrige Säure bildet die *Diazoverbindung* als hellgelben krystallinischen Niederschlag, der in Alkohol leicht löslich ist. Kochen mit Alkohol bildet daraus das entsprechende *Jodtoluol*, Salpetersäure aus diesem eine bei  $184^{\circ}$  schmelzende *m-Jodbenzoesäure*. Die Base ist also ein *Metajod-orthotoluidin*. — Durch Einwirkung von Chlorjod auf *Orthotoluidin* erhielten Sie ebenfalls *Monojodorthotoluidin*. — Chlorjod wirkt auf *Naphtylamin* nicht ein. — *p-Amidobenzoësäure*, in Eisessig gelöst und mit Salzsäure versetzt, wird durch Chlorjod in *Di-jod-p-amidobenzoësäure* übergeführt, welche in Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure unlöslich, in Alkohol fast unlöslich ist; leicht löslich ist sie in Essigäther und Nitrobenzol. Bei  $300^{\circ}$  ist sie noch nicht geschmolzen; sie bildet ein amorphes Pulver. Das *Ammoniumsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich. Das *Silbersalz*  $C_6H_4NH_2J_2COOAg$  bildet einen weißen Niederschlag, der in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem leicht löslich ist und sich in farblosen Nadeln ausscheidet. Das *Natriumsalz*  $C_6H_4NH_2J_2COONa + 5 H_2O$  ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heißem und krystallisirt in silberglänzenden sollangen Nadeln, welche das Krystallwasser bei  $160^{\circ}$  verlieren. Das *Baryumsalz*  $(C_6H_4NH_2J_2COO)_2Ba + 4 H_2O$  ist in Wasser schwer löslich und bildet farblose Nadeln, die bei  $140^{\circ}$  ihr Wasser verlieren. — *Metamidobenzoësäure* wurde durch Chlorjod in keine einheitliche Substanz übergeführt. *Salicylsäure*, in Chloroform gelöst, wird durch Chlorjod in *p-Jodsalicylsäure* verwandelt, welche, aus Alkohol gereinigt, bei  $184^{\circ}$  schmilzt, in Wasser schwer löslich ist und in farblosen Nadeln krystallisirt. — *p-Jodtoluol* erhielten Sie durch Einwirkung von Chlorjod auf Toluol

als ein bei 206° siedendes Oel. Verdünnte Salpetersäure bildet daraus bei 263° schmelzende *Parajodobenzoesäure*.

O. Klein (1) theilt vorläufige Versuche mit über Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen von *Aminen* mit Quecksilberchlorid (2). — *p-Toluidinquecksilberchlorid*  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2)_2 \left[ \text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Cl} \\ \text{NH}_2(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Cl} \end{smallmatrix} \right]$  entsteht allmählich bei gewöhnlicher Temperatur durch Zusammenschichten der alkoholischen Lösungen der Base und des Quecksilberchlorids. Es krystallisirt aus Aether in dicken Nadeln, die bei 123 bis 125° schmelzen. — Das isomere *o-Toluidinquecksilberchlorid* schmilzt zwischen 113 und 115°. — In ähnlicher Weise bildet sich *Dimethylanilinquecksilberchloridchlorhydrat*  $\text{HgCl}_2 \cdot 2 [\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}]$  neben einer Verbindung der Formel  $\text{O}[\text{Hg} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ , wenn man eine wässrige Lösung von Quecksilberchlorid mit einer alkoholischen von Dimethylanilin (4 Mol. des letzteren auf 3 Mol.  $\text{HgCl}_2$ ) mischt. Letztere scheidet sich dabei sogleich als ein unschmelzbarer Körper ab, der aus Benzol umkrystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen erscheint, während die erstere Verbindung allmählich aus der Mutterlauge in Tafeln ausfällt und aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Diese schmilzt bei 149°; in heissem Wasser sowie heissem Alkohol ist sie leicht, in Aether und heissem Benzol schwer löslich. — Analoge Verbindungen entstehen aus *Diphenylamin* und *Naphtylamin*. — Acetanilid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Quecksilberchlorid nicht ein.

O. Doebner (3) erhielt durch Einwirkung von *aromatischen Aminen* auf Benzotrichlorid verschiedene Farbstoffe. — *Dimethylanilin* bildet *Malachitgrün*, wenn man es (zu 2 Mol.), nachdem es zur Hälfte seines Gewichtes mit Chlorzink versetzt wurde, allmählich mit (1 Mol.) Benzotrichlorid mischt. Das so gebildete *Zinkdoppelsalz* der Farbbase wird von den nicht in

(1) Ber. 1878, 743 u. 1741. — (2) Vgl. H. Schiff, JB. f. 1868, 411; Forster, JB. f. 1874, 744. — (3) Ber. 1878, 1286.

Reaction getretenen Producten durch Destillation mit Wasserdampf befreit und die Base selbst daraus durch Behandeln mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether gewonnen. Sie bildet ein rothbraunes, allmählich eintrocknendes, nicht krystallisirendes Oel, das in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Das erwähnte Zinkdoppelsalz, sowie ihre übrigen Salze lösen sich in Alkohol mit tief grüner Farbe. Das *pikrins. Salz*  $C_{23}H_{24}N_2$ ,  $C_6H_5(NO_2)_3OH$  scheidet sich aus gemischten alkoholischen Lösungen von Base und Säure in dunkelgrünen (bei auffallendem Licht?) goldglänzenden Nadeln aus. Durch Reduction mittelst Zink und Salzsäure geht die Base  $C_{23}H_{24}N_2$  in eine farblose *Substanz* der Formel  $C_{23}H_{26}N_2$  über, welche sich in Krystallform und Verhalten mit der von O. Fischer (1) dargestellten identisch erwies, obwohl sie den Schmelzpunkt 97 bis 98° zeigte. Gegen einige theoretische Erörterungen Doebner's sowie die Identitätserklärung der Basen  $C_{23}H_{26}N_2$  von den verschiedenen Bereitungsmethoden wenden sich E. und O. Fischer (2), wonach von Doebner (3) eine Entgegnung erfolgt.

Otto Fischer (4) theilt Versuche über Condensationen *tertiärer aromatischer Basen* mit. Er betrachtet das aus *Bittermandelöl* und *Dimethylanilin* entstehende Product als *Tetramethyldiamidodiphenylmethan*  $C_6H_5.CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ , dessen *Hexanitroproduct* goldgelbe, bei 200° schmelzende Nadelchen bildet. Die alkoholischen Lösungen der Salze des Condensationsproductes oxydiren sich zu blaugrünen Farbstoffen. Aus *Furfurol* und *Dimethylanilin* erhielt Fischer eine zweisäurige Base  $C_{21}H_{24}N_2O$ , welche bei 83° schmilzt und fast farblose Nadeln bildet. *Chloral* und *Dimethylanilin* geben als Endproduct einen Körper  $C_{13}H_{21}N_5 + H_2O$ , welcher in farblosen Nadeln krystallisirt und als ein *substituirtes Pentaphenyläthan* angesprochen wird. Durch Oxydation entsteht daraus ein blauer Farbstoff. *Benzhydrol* und *Dimethylanilin* bilden bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid *Dimethylamido-*

(1) JB. f. 1877, 472. — (2) Ber. 1878, 2095. — (3) Dasselbst, 2274. —

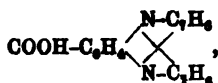
(4) Ber. 1878, 950.

*triphenylmethan*, welches schwach basische Eigenschaften besitzt und in farblosen, bei 132 bis 133° schmelzenden Nadeln aus Alkohol krystallisirt. Säurechloride und tertiäre Basen wirken ebenfalls auf einander ein und bilden Farbstoffe der verschiedensten Nüancen.

A. Ladenburg (1) berichtet über eine neue Klasse von Basen, über die *Aldehydine*, Körper die aus 1 Mol. eines *Orthodiamins* und aus 2 Mol. Aldehyd unter Austritt zweier Mol. Wasser entstehen. — Durch Erhitzen von *o-Toluyldiamin* mit Benzaldehyd auf 140° erhielt Er in Gemeinschaft mit Rügheimer *Tolubenzaldehydin*  $C_{21}H_{18}N_2$ , aus dem vorher gebildeten salzs. Salz durch Ammoniak abscheidbar. Die Base bildet sich ferner auch durch Erhitzen von 1 Mol. salzs. Salz mit 2 Mol. Benzaldehyd auf 120°. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in farblosen, wasserhellen, glänzenden, bei 196°,5 schmelzenden Prismen, welche dem monoklinen System angehören. Er sublimirt in langen farblosen Nadeln, die in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aceton oder heißem Alkohol sind. Die Salze der Base sind nur schwierig rein zu erhalten. Das salzs. Salz  $C_{21}H_{18}N_2 \cdot HCl$ ,  $H_2O$  krystallisirt in langen Nadeln. Mit Jodäthyl auf 120° erhitzt bildet sich aus der Base *Tolubenzaldehydinäthyljodid*  $C_{21}H_{18}N_2$ ,  $C_2H_5J$ ,  $\frac{1}{2} H_2O$ , das entweder in Nadeln oder dicken Prismen krystallisirt und bei 180 bis 181° schmilzt. In heißem Wasser ist es ziemlich, in Alkohol sehr leicht löslich. Fügt man zu der alkoholischen Lösung dieser Verbindung alkoholische Jodlösung, so entsteht eine Verbindung  $C_{23}H_{22}N_2J_2$ , die aus Alkohol in glänzenden braunen Blättchen sich abscheidet, welche bei 123 bis 123°,5 schmelzen. Silberoxyd entzieht dem Tolubenzaldehydinäthyljodür das Jod unter Bildung eines Oeles, welches durch Lösen in Salzsäure *Tolubenzaldehydinäthylchlorid* liefert, dessen *Platindoppelsalz*, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, glänzende gelbe Blättchen bildet. Die *Jodmethylverbin-*

(1) Ber. 1878, 590, 1656; Berl. Acad. Ber. 1878, 457.

dung des Tolubenzaldehydins bildet, aus Wasser krystallisirt, weisse dünne, bei  $209^{\circ}$  schmelzende Nadeln  $C_{21}H_{18}N_2$ ,  $CH_3J$ . Das hieraus analog dargestellte *Platindoppelsalz* bildet gelbe Prismen. — Mit übermangans. Kalium in Eisessig oxydirt liefert die Base *Dibenzylidenamidobenzoësäure*,



deren *Kalksalz* Nadeln oder sechseckige Prismen bildet, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem, ziemlich leicht löslich in Alkohol sind. Das *Silbersalz* bildet einen flockigen Niederschlag. In Salzsäure ist die Säure selbst beim Erhitzen auf  $200^{\circ}$  im Rohr unverändert löslich. — Orthotoluyldiamin und Furfur bilden beim Erhitzen auf dem Wasserbade *Tolufurfuraldehydin*  $C_{17}H_{14}N_2O_2$ , welches, aus Alkohol krystallisirt, dünne, weisse, seideglänzende, bei  $128\frac{1}{2}^{\circ}$  schmelzende Prismen bildet, die in Aether, Alkohol, Benzol, Toluol leicht, in Ligroin schwer löslich sind. Das *Nitrat* der Base bildet Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Das *salzs. Salz* bildet mit Platinchlorid gelbe, in Alkohol leicht lösliche Krystalle; das *Sulfat* bildet, aus Alkohol abgeschieden, Prismen. Zweckmäßiger wird die Base dargestellt durch Einwirkung von Furfur auf das *salzs. Salz* des Orthotoluyldiamins. Ueberschüssiges *Jodmethyl* verwandelt dieselbe in einen Körper  $C_{17}H_{14}N_2O_2$ ,  $CH_3J$ , der bei  $195^{\circ},5$  schmelzende, stark glänzende Blätter darstellt, die in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol nur wenig leichter löslich sind und einen bitteren Geschmack besitzen. Das entsprechende *Chlorid* bildet in Wasser leicht lösliche, farblose, glänzende Blättchen, die sehr giftig sind; sein *Platindoppelsalz* stellt ein gelbes Pulver dar. Alkoholische Jodlösung bildet beim Hinzufügen zu einer alkoholischen Lösung von *Tolufurfuraldehydinmethyljodür* einen gelbbraunen krystallinischen Niederschlag, der aus heissem Alkohol in hellbraunen Nadeln krystallisirt, die bei 126 bis  $128^{\circ}$  schmelzen und die Zusammensetzung  $C_{18}H_{17}N_2O_2J_2$  haben. Aus dem alkoholischen Filtrate wird durch Fällen mit überschüssiger Jodlösung ein in stahl-

blauen, schiefen, bei  $109^{\circ}$  schmelzenden Säulen krystallisirender Körper  $C_{18}H_{17}N_2O_2J_5$  erhalten, also *Tolulfurfuraldehydimethylpentajodid*. — Aus o-Toluyldiamin und *Salicylaldehyd* erhielten Sie kein Aldehydin, sondern Körper, die entweder aus 1 Mol. Diamin und 3 Mol. Aldehyd durch Austritt von 3 Mol. Wasser entstanden waren, nämlich  $C_{25}H_{22}N_2O_3$ , oder entstanden durch Austritt von 3 Mol. Wasser aus 2 Mol. Diamin und 3 Mol. Aldehyd, nämlich  $C_{25}H_{22}N_4O_3$ . Ersterer Körper bildet, aus Alkohol abgeschieden, gelbe, sternförmig gruppirte Nadeln, die von  $106$  bis  $110^{\circ}$  schmelzen und für ein Gemisch gehalten werden. Der zweite Körper, das *Azurin* (1), aus dem salzs. Salz auf dreifache Weise zu erhalten, zeigt namentlich in alkalischen Lösungen eine violettblaue bis rein blaue Fluorescenz; es krystallisirt in kleinen, anscheinend rechteckigen Täfelchen, die farblos sind und bei  $250,5$  schmelzen. Sie sind leicht löslich in Amylalkohol und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Toluol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. Kohlensäure fällt das Azurin aus der alkalischen Lösung. Ebenso ist es in verdünnten Säuren löslich, durch Ammoniak abscheidbar. *Paraphenylendiamin* und Benzaldehyd bilden eine Verbindung  $C_{20}H_{16}N_2$ , *Dibenzylidenparaphenylendiamin*, welche aus Alkohol in silberglänzenden, bei  $138$  bis  $140^{\circ}$  schmelzenden Blättern krystallisirt, aber kein Aldehydin ist. — Durch Hinzufügen von *Anisaldehyd* zu einer verdünnten wässerigen Lösung von Orthophenylendiaminchlorhydrat entsteht das salzs. Salz des *Phenylanisaldehydins*  $C_{22}H_{20}N_2O_2$ . Die Base selbst bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sternförmig gruppirte Nadeln, die bei  $128,5$  bis  $129^{\circ}$  schmelzen und in heissem Alkohol leicht löslich sind. — Das analoge *Toluanisaldehydin* bildet Nadeln, die in Alkohol und Chloroform leicht, in Ligroin schwer löslich sind und bei  $152$  bis  $156^{\circ}$  schmelzen.

Weitere Mittheilungen über *Aldehydine* machen A. Ladenburg und Th. Engelbrecht (2). Sie erhielten aus salzs.

(1) Vgl. JB. f. 1878, 418. — (2) Ber. 1878, 1658.

*Orthophenylendiamin* und *Benzaldehyd* in verdünnter wässriger Lösung durch Schütteln *Phenylbenzaldehydin*  $C_6H_4(NC_7H_5)_2$ , welches in farblosen sechsseitigen Prismen krystallisirt, die in Wasser unlöslich sind, leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig in Alkalien. Der Schmelzpunkt liegt bei 133 bis 134°. Das *salzs. Salz* bildet farblose Prismen, die in Wasser schwer löslich sind und sich beim Kochen zerlegen. Das *Platindoppelsalz* bildet goldgelbe Nadeln, aus Alkohol abgeschieden; das *Nitrat* stellt farblose, in Wasser sehr schwer lösliche Prismen vor; das *Disulfat* krystallisirt aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol und Schwefelsäure in farblosen, glänzenden Blättchen. Die *Jodäthylverbindung* erhält man durch Erhitzen der Base mit Jodäthyl im geschlossenen Rohre auf 100 bis 120°; sie bildet dicke, farblose, bei 211 bis 213° schmelzende, in Alkohol und heissem Wasser leicht lösliche Prismen. Die *Jodmethylverbindung* bildet ähnliche Prismen von starkem Glanz und Lichtbrechungsvermögen. — *Salzs. Phenylendiamin* und *Furfuröl* bilden *Phenylfurfuraldehydin*  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ , das aus Ligroin, worin es schwer löslich ist, in farblosen, compacten Krystallen sich abscheidet, die bei 95 bis 96° schmelzen, in Alkohol sehr leicht, weniger leicht in Benzol und Toluol, schwer in Ligroin löslich, unlöslich in Wasser sind. Das *Platindoppelsalz* der *salzs. Base* stellt gelbe Blättchen, aus Alkohol krystallisirt, dar. — Das *Nitrat* der Base wird durch verdünnte Salpetersäure in Nadeln ausgefällt. Die *Jodmethylverbindung* des Phenylfurfuraldehydins entsteht durch Erhitzen der beiden Componenten auf 100° und Umkrystallisiren aus Wasser; man erhält dann lange gelbliche Prismen, die bei 192 bis 193° schmelzen. Die sämmtlichen Aldehydine lassen sich am vortheilhaftesten, wie Ladenburg (1) fand, durch Schütteln der betreffenden Componenten erhalten, wobei unter Wärmeentwicklung die Reaction vor sich geht.

(1) Ber. 1878, 1648.



O. N. Witt (1) veröffentlicht Versuche über *aromatische Nitrosamine*. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf secundäre Amine entsteht immer ein Nitrosamin neben Wasser; so giebt *Diäthylamin* mit Salpetersäure *Diäthylnitrosamin*, während *Diphenylnitrosamin* sich bildet aus *Diphenylamin* und Salpetersäureäthyläther. Das Diphenylnitrosamin zeigt grosse monokline Krystalle von gelber Farbe, die bei  $66,5^{\circ}$  schmelzen und in Alkohol, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit blauer Farbe löslich, indem sich in grosser Menge Stickoxydgas bildet. Starke Reductionsmittel bilden Diphenylamin zurück, schwache erzeugen *Diphenylhydrazin*. *Anilin* wirkt heftig auf das Diphenylnitrosamin unter Bildung von *Diazoamidobenzol* ein, welches in *Amidoazobenzol* übergeführt werden kann; nebenher entsteht Diphenylamin. Zuweilen erhielt Er auch einen Körper  $C_{26}H_{22}N_5$ , der beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure einen blauen Farbstoff lieferte und eine rothe Fluorescenz zeigte. — Wird kein reiner Salpetersäureäthyl- oder -amyläther angewendet, so entstehen vom Diphenylnitrosamin gänzlich verschiedene Producte, die schwer zu trennen sind und deren Constitution noch nicht aufgeklärt wurde. — Derselbe erhielt durch Uebergiessen von 20 g Diphenylamin mit 15 ccm Salpetersäure von 1,424 spec. Gewicht, 35 g Amylnitrit und 100 ccm Alkohol einen krystallinischen Niederschlag von *Mononitrodiphenylnitrosamin*, welches in Chloroform, Benzol, Alkohol, Eisessig leicht löslich ist und in gelben, bei  $138,5^{\circ}$  schmelzenden Tafeln krystallisirt. Concentrirte Schwefelsäure wird davon violett gefärbt, unter Entweichen von Stickoxydgas. Das entsprechende secundäre Amin, das *Mononitrodiphenylamin*  $C_6H_5.NH.C_6H_4.NO_2$ , entsteht daraus durch alkoholisches Kali oder durch Anilin und bildet hellgelbe, bei  $132^{\circ}$  schmelzende, aus verdünntem Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirende Massen, von denen Schwefelsäure

(1) Bull. soc. chim. [2] 29, 448; Chem. Soc. J. 1878, I, 202; Ber. 1878, 755; Chem. News 87, 129.

nicht mehr gefärbt wird. Alkoholisches Kali löst sie mit rother Farbe. Wird zu einer Lösung mit Mononitrodiphenylnitrosamin in Eisessig Brom gefügt, so entsteht ein aus Benzol in langen Nadeln krystallisirender, bei 208,5 bis 209° schmelzender *Nieder-schlag*. Bei weiterer Einwirkung von Brom bildet sich ein in Benzol schwer löslicher *Körper*, der bei 214,5 bis 215° schmilzt und kleine schwere Prismen bildet. Mononitrodiphenylamin färbt Seide gelb. — Durch Zusammenbringen von 17 g Diphenylamin mit 50 ccm Eisessig, 40 ccm Salpetersäure (1,424 spec. Gew.), 50 ccm Alkohol und 48 g Amylnitrit erhielt Er Producte, die mit alkoholischem Kali oder Anilin zwei Körper lieferten, von denen der eine in Alkohol unlöslich, der andere löslich war. Letzterer bildet lange, dicke, glänzende, dunkelgelbe, bei 214° schmelzende Nadeln von *Dinitrodiphenylamin*, die sich in alkoholischem Kali mit violetter Farbe lösen, welche bei Zusatz von kaltem Wasser verschwindet, beim Kochen aber wieder hervortritt. Die in Alkohol unlösliche Substanz bildet aus Xylol krystallisiert kleine bei 211° schmelzende Krystalle und ist isomer mit dem eben erwähnten *Körper*  $C_{12}H_8N_2O_4$ . Mit starker Salpetersäure entsteht aus allen obigen Verbindungen *Hexanitrodiphenylamin*. Witt fand endlich noch, daß das von Meldola (1) dargestellte *Citronin* ein Gemisch von Mono- und Dinitrodiphenylamin sei.

M. A. Destrem (2) erhielt durch Vermischen von *Phenylamin* mit einer alkoholischen *Kupferchlorürlösung* ein braunes Krystallpulver  $CuCl_2 \cdot 2(C_6H_7N)$ , welches mit Salzsäure das *sals-saure Salz* bildet, das in schönen glänzenden Blättchen krystallisiert, die anfangs gelb sind, an der Luft nach einiger Zeit aber in Grün übergehen.

Valitsky (3) hat Untersuchungen über die Einwirkung von *Anilin*, *Toluidin* und *Naphtylamin* auf *Cholesterylchlorür* angestellt. Bei etwa 180° geht die Einwirkung vor sich und ist

(1) Chem. News 37, 950. — (2) Bull. soc. chim. [2] 30, 482. —

(3) Bull. soc. chim. [2] 30, 585.

in 6 bis 8 Stunden vollendet. Das *Anilinderivat*  $C_{26}H_{23} \cdot C_6H_5 \cdot NH$  ist in kochendem Alkohol und Aether wenig löslich, sehr leicht dagegen in Schwefelkohlenstoff, woraus es in rechtwinkligen Tafeln krystallisirt, die bei  $187^\circ$  schmelzen. Die entsprechende *Toluidinverbindung* schmilzt bei  $172^\circ$  und besitzt ähnliche Löslichkeit wie das Anilinderivat. Die *Salze* werden durch Wasser und Alkohol zersetzt. Das  $\alpha$ -*Naphtylaminderivat*  $C_{10}H_7(C_{10}H_7)NH$  schmilzt bei  $202^\circ$  und ist in Schwefelkohlenstoff nicht so leicht löslich.

E. B. Schmidt (1) hat das Verhalten der *Halogenschwefelverbindungen* auf *Anilin* und das des *Chlorschwefels* auf *Acetanilid* studirt und gefunden, daß Jodschwefel bei  $160$  bis  $170^\circ$  auf Anilin derart einwirkt, daß ein bei  $105$  bis  $106^\circ$  schmelzender Körper, das *Thioanilin* (2), entsteht neben einer beträchtlichen Menge harziger Producte. Bromschwefel wirkt heftig auf Anilin ein unter Bildung von *Dithioanilin*  $(C_6H_5)_2S_2(NH_2)_2$ , neben harzigen geschwefelten Producten. Außerdem entsteht auch hier das oben erhaltene Thioanilin. Das Reactionsproduct des Chlorschwefels auf Anilin bei gleichzeitiger Verdünnung mit Benzol war eine bei  $108$  bis  $109^\circ$  schmelzende, in allen übrigen Eigenschaften mit dem Thioanilin übereinstimmende Base. Chlorschwefel wirkt auf Acetanilid bei  $100^\circ$  ein; es entstehen zwei krystallisirende Acetylverbindungen, die durch Eisessig getrennt werden können. Die eine, *Trithioacetanilid*  $C_6H_4(NH)C_2H_5O \cdot S_3 \cdot C_6H_4(NH)C_2H_5O$  ist darin schwer löslich und krystallisirt daraus in perlmutterglänzenden Blättchen, bei  $213$  bis  $214,5^\circ$  schmelzend. In Alkohol ist es in der Wärme ziemlich leicht löslich und scheidet sich in sternförmig gruppirten Kryställchen aus. Die zweite Verbindung ist *Dithioacetanilid*, in Eisessig und Alkohol leicht löslich, in anderen Lösungsmitteln gar nicht oder sehr schwer löslich. Aus Eisessig krystallisirt es in grauweißen Blättchen, aus Alkohol in spitzen, glänzenden Nadeln; es schmilzt bei  $215$  bis  $217^\circ$ . Schwefelsäure oder Salzsäure zer-

(1) Ber. 1878, 1168. — (2) JB. f. 1874, 459.

legen das Trithioacetanilid in Essigsäure und die entsprechende Schwefelbase; das Dithioacetanilid in Essigsäure und Dithioanilin. Durch Erhitzen der Acetylverbindung mit verdünnter Schwefelsäure stellte Schmidt das *schwefelsaure Dithioanilin* dar, welches aus Wasser gereinigt, feine Nadelchen oder warzige Massen von weißer Farbe, an der Luft röthlich werdend, darstellt. Es enthält 2 Mol. Krystallwasser. Das salzsaure Dithioanilin konnte er nicht darstellen, wohl die freie, zweifach geschwefelte Base, das *Pseudodithioanilin*, zur Unterscheidung von dem aus Bromschwefel und Anilin erhaltenen harzigen Dithioanilin. Das Pseudodithioanilin krystallisirt aus Wasser in langen glasglänzenden, grünlichen, dünnen Nadeln, die bei 78 bis 79° schmelzen; in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, schwer in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Schmidt giebt dem Pseudodithioanilin die Formel  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , dem Dithioanilin dagegen  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

E. Lippmann und Vortmann (1) versetzten eine alkoholische Lösung von *Kobaltchlorür* mit *Anilin* und erhielten daraus einen blafsrothen Niederschlag von der Zusammensetzung :



An der Luft oder bei 100° geht der Alkohol fort, und die rothe Verbindung in eine blaue über, welche letztere auch direct durch Erhitzen von wasserfreiem Kobaltchlorür mit Anilin erhalten wird.

W. H. Wood (2) hat Versuche angestellt, *Doppelsalze* von *schwefelsaurer Thonerde* mit *schwefelsaurem Anilin* zu erhalten, doch ist Ihm dies weder mit künstlichen noch mit ganz reinen Producten gelungen, so daß also die Analogie zwischen dem Ammoniak und den primären Aminen der Methylreihen in diesem Falle nicht vorhanden ist. Eben so wenig ist das

(1) Ber. 1878, 1069. — (2) Chem. News 38, 1.

*Rosanilin* im Stande, Doppelsalze mit der schwefelsauren Thonerde zu bilden.

Durch Einwirkung von *Thionylchlorid* auf *Anilin* in Aetherlösungen erhielt C. Böttinger (1) *saksaures Anilin* neben schwefliger Säure und Schwefelchlorür.

Grawitz (2) fand, dass äußerst geringe Mengen von *doppelt-chromsaurem Kali* im Stande sind, *saksaure Anilinsalze* tief schwarz zu färben, wie dies das Vanadium auch thut.

Th. Beilstein (3) erhielt aus *Metachloracetamid* durch Einwirkung von Chlor einen Körper  $C_6HCl_4O$ , der schön kry- stallisirt, in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Alkohol leicht löslich ist und bei 68,5 bis 70° schmilzt.

F. Beilstein und A. Kurbatow (4) haben die noch fehlenden drei möglichen *Dichloraniline* dargestellt und deren *Acetyl-derivate* erhalten durch Uebergießen der Base mit Eis- essig und Zufügen von Chloracetyl. *p*-Dichloranilin und zwei *m*-Dichloraniline sind bereits dargestellt; das *unsymmetrische (a)-o-Dichloranilin* entsteht aus dem entsprechenden *Nitrodichlor- benzol* oder beim Chloriren von *m-Chloranilin* und bildet lange, bei 71,5° schmelzende Nadeln; das *Acetyl-derivat* schmilzt bei 120,5°. Das *benachbarte (v)-o-Dichloranilin* entsteht durch Red- uction des *Nitrodichlorbenzols* und bildet bei 23 bis 24° schmel- zende Nadeln, deren *Acetylverbindung* bei 56 bis 57° schmilzt. Das *benachbarte (v)-m-Dichloranilin* entsteht durch Reduc- tion des entsprechenden *Nitrodichlorbenzols* und schmilzt bei 39°, das *Acetyl-derivat* bei 175°. Ferner stellten Dieselben die drei *Trichloraniline* dar und zwar gewöhnliches (*s*)-*Trichlorani- lin* durch Chloriren von *Anilin* in essigsaurer Lösung; es bildet lange Nadeln, die bei 77,5° schmelzen; das *Acetyl-derivat* schmilzt bei 204°. Beim Reduciren von *Nitrotrichlorbenzol* oder beim Chloriren von *p*-, (*a*)-*o-Dichloranilin* und *m-Chloranilin* bildet sich das *symmetrische a-Trichloranilin*, welches dicke Nadeln

(1) Ber. 1878, 1407. — (2) Compt. rend. 87, 844. — (3) Bull. soc. chim. [2] 29, 877. — (4) Ber. 1878, 1860.

bildet, die bei 95 bis 96° schmelzen; das *Acetylderivat* schmilzt bei 184 bis 185°. *v-Trichloranilin* entsteht beim Chloriren von (*a*)-*o*-Dichloranilin und *m*-Chloranilin neben *a*-Trichloranilin. Es bildet bei 67,5° schmelzende Nadeln; der Schmelzpunkt des *Acetylderivats* liegt bei 120 bis 122°. Endlich erhielten Sie drei *Tetrachloraniline* und zwar beim Chloriren von *m*-Chloranilin das in Nadeln krystallisirende, bei 88° schmelzende *a-Tetrachloranilin*, dessen *Acetylderivat* bei 173 bis 174° schmilzt. Durch Reduction von *Nitro-v-tetrachlorbenzol* entstand *v-Tetrachloranilin*, bei 118° schmelzend. *s-Tetrachloranilin*, schon von Lesimple (1) dargestellt durch Reduction von Nitro-*s*-Tetrachlorbenzol, schmilzt bei 90°.

F. Beilstein und A. Kurbatow (2) geben den Schmelzpunkt des *Dichloranilins* (1, 3, 5) (3) zu 50 bis 51°, den Siedepunkt zu 259 bis 260° an (bei 740,6 mm).

F. Beilstein und A. Kurbatow (4) nitrirten *symmetrisches Dichloranilin* und erhielten *Dichlornitroanilin* (1, 3, 5) (5), bei 170 bis 171° schmelzend, neben dem bei 79° schmelzenden *Dichlornitroanilin*. Das *Acetylderivat* der ersteren Verbindung schmilzt bei 222°, das der zweiten bei 138 bis 140° (?). Ersteres giebt mit salpetrigem Aether  $C_6H_3Cl_2NO_2$ , bei 71° schmelzend, das andere bei 33° schmelzendes *Metadichlornitrobenzol*.

Ueber *Chlornitroanilin* machen F. Beilstein und A. Kurbatow (6) Mittheilungen. Sie erhielten (*s*)-*Nitro-p-dichloranilin* und auch (*v*)-*Nitro-p-dichloranilin* durch Nitriren der Acetylverbindung des *p*-Dichloranilins und Trennen der Producte durch Benzol. Das *Acetylderivat* des ersteren wird durch Ammoniak, das des letzteren durch concentrirte Schwefelsäure zerlegt. Das erstere *Acetylderivat* schmilzt bei 145 bis 146°, das zweite bei 204 bis 205°. (*s*)-*Nitro-p-dichloranilin* bildet gelbe, in Benzol leicht lösliche, bei 153° schmelzende Nadeln, (*v*)-*Nitro-p-dichloranilin* hellgelbe, bei 67 bis 68 schmelzende, in Benzol schwerer

(1) JB. f. 1868, 858. — (2) Ber. 1878, 2057. — (3) JB. f. 1875, 664. —

(4) Ber. 1878, 1257 (Corresp.). — (5) JB. f. 1875, 664. — (6) Ber. 1878, 1978.

lösliche Nadeln. Wird das Chlor durch  $\text{NH}_2$  ersetzt, so liefern beide die entsprechenden *Nitro-a-trichlorbenzole*. — Durch Erhitzen von (*s*)-*Nitro-a-trichlorbenzol* mit alkoholischem Ammoniak auf  $200^\circ$  oder beim Nitriren von (*a*)-*o-Dichloracetanilid* erhielten Sie das *Acetylderivat* des (*s*)-*Nitro-(a)-o-dichloranilins* und im letzteren Falle nebenher das des (*v*)-*Nitro-(a)-o-dichloranilins*, die durch Alkohol getrennt werden, worin ersteres schwerer löslich ist, als das letztere. Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Acetylverbindungen zerlegt; sie schmelzen bei  $123$  bis  $124^\circ$  resp.  $152$  bis  $153^\circ$ . Die Dichloraniline selbst schmelzen resp. (*s*) bei  $175^\circ$ , gelbe Nadeln bildend, (*v*) bei  $95$  bis  $96^\circ$ . Als drittes Product entsteht bei der Darstellung der beiden Körper in geringer Menge *Dinitrodichloranilin*, in rothen, bei  $127$  bis  $128^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirend, deren *Acetylderivat* bei  $245$  bis  $246^\circ$  schmilzt. *v-Nitro-(v)-o-dichloranilin* entsteht beim Erhitzen von (*v*)-*Nitro-(v)-trichlorbenzol* mit alkoholischem Ammoniak auf  $210^\circ$  und bildet hellgelbe Nadeln, bei  $162$  bis  $163^\circ$  schmelzend. — Beim Nitriren der *Acetylverbindung* des *symmetrischen m-Dichloranilins* entstehen *p-Nitro-(s)-m-dichloranilin*, welches gelbe, bei  $170$  bis  $171^\circ$  schmelzende Nadeln bildet und *o-Nitro-(s)-m-dichloranilin*, in gelben, bei  $79^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirend. Die beiden *Acetylderivate* schmelzen bei  $222^\circ$  resp.  $138$  bis  $139^\circ$ . — *o-Nitro-(a)-m-dichloranilin* von Witt (1) dargestellt schmilzt bei  $100^\circ$ ; das *Acetylderivat* bei  $188^\circ$ . — *p-Nitro-(v)-m-dichloranilin* (2) schmilzt bei  $188^\circ$ , das *Acetylderivat* bei  $210^\circ$ . — *Nitro-a-trichloranilin*, gelbe, bei  $124^\circ$  schmelzende Nadeln, erhielten Sie durch Nitriren der *Acetylverbindung* des *a-Trichloranilins*. Das *Acetylderivat* schmilzt bei  $193^\circ$ .

Ch. Rudolph (3) erhielt ein *Dijodanilin* durch Einwirkung von Jod auf den *weißen phenylirten Präcipitat*, welcher in Alkohol suspendirt wird. Nebenher entstehendes *Monojodanilin* vom Schmelzpunkt  $64^\circ$  wird durch Versetzen der alkoho-

(1) JB. f. 1874, 872. — (2) JB. f. 1875, 867. — (3) Ber. 1878, 78.

ischen Lösung mit Wasser bis zur Trübung vom Dijodanilin getrennt, welches letztere ankrystallisirt, während Monojodanilin in Lösung bleibt. Das Dijodanilin ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen, die bei 96° schmelzen. Höher erhitzt entweicht Jod; leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und kochendem Alkohol. In heißem Wasser und Petroleumäther schwer löslich, schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Die Salze sind wenig beständig; das *salzsaure Dijodanilin* krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen oder Nadeln; *Platinchlorid* fällt aus der Lösung stark glänzende, gelbe Blättchen. Das *salpetersaure Salz* bildet farblose Nadeln; mit *Schwefelsäure* entsteht ein in farblosen Blättchen oder Nadeln krystallisirendes Salz. Durch Vermischen von Dijodanilin und Benzoylchlorid in ätherischer Lösung erhielt Er das *Dijodbensanilid*, welches feine, bei 181° schmelzende Nadeln darstellt. Salpetrige Säure führt das Dijodanilin zunächst in *Diasamidodijodbensol* über, einen gelben amorphen Körper; das Endproduct, *Dijodbensol*, gehört der Metareihe an und schmilzt bei 36,5°.

F. Beilstein und A. Kurbatow (1) theilen mit, daß bei der Reduction des Chlordinitrobenzols vom Schmelzpunkt 50° (2) durch Zinkchlorid *Chlorphenylendiamin* entsteht, das bei 86° schmilzt.

L. M. Norton und J. F. Elliott (3) ließen Schwefelwasserstoff auf in alkoholischem Ammoniak suspendirtes *Pikramid* wirken, oder erhitzen Pikramid mit einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung auf 130°. Das Reactionsproduct stellt einen aus Alkohol in langen feinen rothen Nadeln krystallisirenden, bei 210 bis 211° schmelzenden Körper dar, der selbst in heißem Wasser nur wenig löslich ist. Der Körper ist basisch; das *salzsaure Salz* bildet gelbe Nadeln von der Zusammensetzung  $C_6H_6N_4O_4HCl$ ; Wasser spaltet es wieder. Durch

(1) Ber. 1878, 1989 (Corresp.). — (2) Vgl. JB. f. 1868, 846 u. f. 1876, 876. — (3) Ber. 1878, 827.



Einwirkung von Chloracetyl entsteht ein in feinen camariengelben Nadeln krystallisirender Körper, bei 245 bis 246° schmelzend, der in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist. Alkoholisches Ammoniak bildet die ursprüngliche Substanz zurück, deren Formel  $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot NH_2$  ist. Die Acetylverbindung ist ein *Dinitrodiacetylphenylendiamin*.

K. H. Mertens (1) hat einige *Doppelverbindungen* des *Pikramids* dargestellt; mit *Benzol* entsteht eine an der Luft sehr rasch verwitternde hellgelbe Verbindung von durchsichtigen Prismen, der die Formel  $C_6(NO_2)_3H_2NH_2 \cdot C_6H_6$  zukommt. Mit *Toluol* entstehen aus dem Pikramid bräunliche durchscheinende Nadeln. — *Pikrylchlorid* und *Benzol* bilden große bläuggelbe durchsichtige Stäben. — *Pikramid* und *Anilin* bilden schwarze glänzende Prismen oder Nadeln, welche gepulvert blutroth sind; beim Kochen mit Alkohol wird die Verbindung zersetzt. — *Pikramid-Paratoluidin* stellt glänzende schwarze Nadeln mit bräunlichem Reflex dar; ebenso die *Orthotoluidin*- und die *Dimethylanilin*-Verbindung. Tritt noch eine Pikrylgruppe ein, so wird die Eigenschaft, Kohlenwasserstoffe zu binden, noch erhöht, wie denn das Dipikrylamin mit Naphtalin zusammen krystallisirt.

Bei ihren fortgesetzten Untersuchungen über die Einwirkung von Brom auf Dimethylanilin (2) haben H. Brunner und R. Brandenburg (3) erwiesen, dass die früher (2) als  $C_{20}H_{15}(OH)_4N_3$ , 4HBr aufgefasste Verbindung die Formel  $C_{20}H_{14}Br(CH_3)_4N_3$ , 8HBr besitzt. Als Nebenproduct bei der Bereitung dieses Körpers (gleiche Moleküle Dimethylanilin und Brom bei 110 bis 120°) entsteht interessanter Weise *Naphtalin*, welches sich in der Benzollösung befindet, womit das Rohproduct gewaschen wird und durch Destillation mit Wasserdampf im Kohlensäurestrom, Erhitzen der gewonnenen Krystallblätter mit alkoholischem Kali zur Entfernung des Broms, sowie endlich Sublimation über Aetzkalk rein gewonnen werden kann. — Auch

(1) Ber. 1878, 848. — (2) JB. f. 1877, 468. — (3) Ber. 1878, 697.

aus *Monobromdimethylanilin* und Bromwasserstoff bei  $180^{\circ}$  entsteht Naphthalin, wenn auch in unbedeutender Menge; erhitzt man dagegen das Bromderivat für sich, so bildet sich ein blauvioletter und ein rother Farbstoff.

R. Nietzki (1) hat Seine Untersuchungen über das *Anilinschwarz* fortgesetzt (2). Beim Waschen mit Wasser oder beim Trocknen verlieren die Salze desselben einen Theil ihres Säuregehaltes, der aber nicht constant ist. Das *Platindoppelsalz* des Anilinschwarz bildet ein dunkelgrünes Pulver. Derselbe berichtet dann über einen schon früher dargestellten *blauen Farbstoff*, eine Base, der die Formel  $C_{20}H_{22}N_2$  zukommt; durch Jodäthyl geht sie in grünes Jodhydrat über; Essigsäureanhydrid bildet den in concentrirter Schwefelsäure und Anilin unlöslichen *Essigsäther*  $C_{20}H_{22}N_2(C_2H_3O)_2$ , der ein hellgraues Pulver darstellt. Dem rohen Anilinschwarz ist eine sich in Chloroform mit blauvioletter Farbe lösende Substanz  $C_7H_7N$  beigemengt, die auch durch *Oxydation* von *Orthotoluidinsalzen* erhalten werden kann. Die Salze dieser Base sind grün, die Base selbst blauviolett, wenig in Alkohol, leicht in Chloroform und Anilin löslich. Säuren fällen aus der Chloroformlösung das grüne Salz. Zinkstaub und alkoholische Kalilauge entfärben das Anilinschwarz; an der Luft nimmt die Base ihre ursprüngliche Farbe wieder an; eben so entfärbt sich das Anilinschwarz mit Zinn und Salzsäure; es entsteht ein bräunlich-grüner Körper, der besonders durch Alkalien rasch in Schwarz zurückgeht. Durch längeres Kochen mit Zinn und Salzsäure oder mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (1,7 spec. Gew.) entstehen zwei *Basen*, deren *Sulfate* ein Mittel zur Trennung geben. Das eine Sulfat ist in Wasser schwer löslich und bildet lange dünne Nadeln; das andere wird durch Alkohol aus der wässerigen Lösung in farblosen Blättchen abgeschieden und ist *schwefelsaures  $\beta$ -Phenylendiamin*  $C_6H_8N_2 \cdot H_2SO_4$ . Die Base selbst schmilzt bei  $140^{\circ}$  und giebt bei der Oxydation Chinon, welches die Formel  $C_{12}H_{10}N_2 \cdot H_2SO_4$

(1) Ber. 1878, 1098. — (2) JB. f. 1876, 1204; siehe auch daselbst S. 702 bis 704.

besitzt. Die aus dem schwerlöslichen *Sulfat* abgeschiedene Base ist in heißem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in federartigen, farblosen, bei  $155^{\circ}$  schmelzenden Blättchen, die sich an der Luft röthen. Das *Acetylderivat* bildet farblose, büschelförmige Nadeln, die in Wasser wenig, in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind und bei  $239^{\circ}$  schmelzen. Concentrirte Salzsäure liefert daraus das in Wasser leichter lösliche, in farblosen Blättchen krystallisirende *Chlorhydrat*; das *Platinsalz* bildet feine röthlich-graue Nadeln und ist leicht zersetzlich. Beim Behandeln des Sulfats der Base mit salpetriger Säure entsteht eine in Wasser lösliche *Diazoverbindung*, deren Sulfat durch Alkohol und Aether als Krystallmasse abgeschieden wird; mit Salzsäure und Platinchlorid entsteht daraus ein in goldgelben haarförmigen Nadeln krystallisirendes *Platindoppelsalz*  $C_{12}H_7N_5(HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ , welches beim Erhitzen verpufft. Das Sulfat der Diazoverbindung liefert mit siedendem Alkohol *Diphenylamin*, so daß die Base als ein *Diamidodiphenylamin*  $NH_2-C_6H_4-NH-C_6H_4-NH_2$  aufgefaßt werden muß. Nietzsche weist alsdann noch nach, daß in dem sog. *nicht nachgrünenden Schwarz* der Technik, erhalten aus dem Anilinschwarz durch Kaliumdichromatlösung, Chrom enthalten ist und hält dasselbe für ein *Chromat* der Anilinschwarzbase.

S. Grawitz (1) berichtet über das *Anilinschwarz* (2). Es gelang Ihm zu färben, indem Er Anilin in saurer Lösung mit den zu färbenden Stoffen zusammenbrachte und alsdann oxydirende Metallsalze hinzufügte. Die Stoffe werden anfangs grün und nach und nach schwarz, indem, wie Er annimmt, das Anilinschwarz mit dem Metalloxyd Verbindungen eingeht, die sich als sehr beständig erweisen. Das Anilin wird entweder vorher zu Anilinschwarz oxydirt, oder aber es bildet sich zunächst eine Metallverbindung des Anilins, die dann oxydirt wird.

(1) Bull. soc. chim. [2] 29, 502. — (2) JB. f. 1877, 1228; f. 1876, 1201 bis 1209.

Girard und Pabst (1) erhielten durch Einwirkung von 2 Thl. *Nitrosylschwefelsäure* auf 3 Thl. *Anilin*, welches in Essig- oder Salzsäure gelöst war, *Amidoazobenzol* (2), wobei eine Temperaturerhöhung zu vermeiden ist. Nebenher entstehen amidirte Derivate. Doch ist diese Methode nur im Kleinen anwendbar. Leichter erhielten Sie die Verbindung, indem Sie *Nitrosylchlorid*, durch Destillation von Kammerkrystallen mit Kochsalz dargestellt, in dampfförmigem Zustande in abgekühltes Anilin leiteten, wobei sofort das *Chlorhydrat* des *Amidoazobenzols* entstand.

P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting (3) haben das Verhalten der *methylyrten Aniline* und *Toluidine* in Bezug auf ihre *Farbbkömmlinge* studirt und zu dem Zwecke auf dieselben *Chlorkalk*, *Chromsäure*, *Jodsäure* und *rauchende Salpetersäure* wirken lassen, wobei Sie gefunden haben, daß nur das *Dimethylanilin* eine gute Ausbeute an brauchbarem Farbstoff liefert, während das *Monomethylanilin* und das *Dimethyl-o-toluidin* ein schönes Violett, jedoch nur in geringer Ausbeute geben. *Monomethyl-o-toluidin* giebt einen in Wasser wenig löslichen Farbstoff; endlich erhielten Sie aus den Methylderivaten der beiden anderen Toluidine nur braune und graue Producte ohne Werth. Dieselben geben dann noch die verschiedenen Darstellungsweisen der Aniline und Toluidine an. Monomethylanilin erhielten Sie aus *Methylphenylnitrosamin* durch Reduction als eine bei 192° siedende Flüssigkeit; Monomethylorthotoluidin wurde aus *Methyl-o-tolylnitrosamin* dargestellt durch Reduction; es ist eine bei 207 bis 208° siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft violettbraun färbt; das *Acetylderivat* schmilzt bei 55 bis 56° und siedet bei 260°. Klar löslich in verdünnter Schwefelsäure. Dimethylorthotoluidin erhielten Sie durch Erhitzen von *o-Toluidin*, Methylalkohol und Salzsäure auf 200 bis 220°; es siedet bei 182 bis 184°. *Monomethyl-m-toluidin* bildet eine farblose, bei 206 bis 207° siedende Flüssigkeit, die aus

(1) Bull. soc. chim. [2] 30, 531. — (2) JB. f. 1876, 880. — (3) Ber. 1878, 2278.

2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Jodmethyl durch nachheriges Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Verseifen des gebildeten, bei 66° schmelzenden *Methylacettoluid* mit Schwefelsäure erhalten wird. *Dimethyl-m-toluidin* wird aus 1 Mol. Toluidin und 3 Mol. Jodmethyl erhalten, wobei *Trimethyltolylammoniumjodid* und *Dimethylacettoluid* entstehen; durch Lösen in Wasser, Uebersättigen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether wird reines Dimethyltoluidin gewonnen; das in der alkalischen Flüssigkeit befindliche Trimethyltolylammoniumjodid giebt sodann durch Ueberführen in *Trimethyltolylammoniumhydrat* und Destillation des letzteren gleichfalls Dimethyltoluidin. Mit Salzsäure und Platinchlorid entsteht daraus ein in gelben Würfeln krystallisirendes *Doppelsalz*. Das Dimethylmetatoluidin siedet bei 206 bis 208°. Das *Monomethyl-p-toluidin* wurde durch Reduction des *Nitrosamins* dargestellt und siedete bei 206 bis 207°. *Dimethyl-p-toluidin* stellten Sie aus Methylalkohol, Salzsäure und Paratoluidin dar, bei 206 bis 208° siedend. Salpetrige Säure läßt es unverändert, entgegen den entsprechenden Meta- und Orthoverbindungen.

*o-Phenylendiamin* und Ameisensäure wirken nach E. Wundt (1) unter Bildung von *Methenyl-o-phenylendiamin*  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} > CH$  ein; der Körper schmilzt, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, bei 167° und kann in schönen Krystallen erhalten werden. Er hat basische Eigenschaften, die meisten Salze sind leicht löslich; das *saures Salz* enthält 1 Mol. Krystallwasser. Goldchlorid giebt einen gelben Niederschlag. *m-* und *p-Phenylendiamin* werden durch Ameisensäure nicht in entsprechende Verbindungen übergeführt, sondern bleiben zum Theil unverändert. Derselbe erhielt auch das *Propenylphenylendiamin* aus Propionsäure und Orthophenylendiamin; durch Umkrystallisiren aus Wasser wird es in dünnen, bei 168,5 bis 169° schmelzenden Blättchen erhalten, die in Alkohol und Aether

leicht löslich sind und basische Eigenschaften haben. Die Salze sind meistens leicht löslich; das *Platindoppelsalz* des salz. Salzes krystallisirt in rothgelben Krystallen. Das *pikrine* Salz ist in Wasser schwer löslich und bildet gelbe Nadeln.

Auch die Krystallformen des *Methenyl-o-phenylendiamins* sind von E. Wundt (1) beschrieben worden. Er fand, daß genannter Körper in vier Typen vorkommt, in denen einmal das verticale Hauptprisma in Combination mit dem Hauptoctaëder und einem Längsprisma auftritt; tritt das verticale Prisma ganz zurück, so entsteht der zweite Typus, der pseudohexagonale. Treten die Octaëderflächen ganz zurück, was bei den in Drusen gruppirten Krystallen vorkommt, so erhält man den dritten Typus, eine Combination von verticalem Prisma und Längsprisma. Der vierte Typus endlich entsteht dadurch, daß eine Prismafäche tafelförmig wird, kommt aber selten vor. Die Krystalle des ersten Typus bilden Zwillinge; der Zwillingwinkel ist  $= 149^{\circ}25'$ ; Zwillingsebene  $= a : \frac{9}{8}b : \infty c$ . Der scharfe Endkantenwinkel des Octaëders beträgt  $95^{\circ}36'$ ; der Octaëderwinkel der Seitenkanten  $140^{\circ}40'$ ; die Octaëderflächen bilden mit den Flächen des verticalen Prismas den Winkel  $160^{\circ}20'$ . Das Axenverhältniß ist  $a : b : c = 0,501 : 0,510 : c$ ; dem Längsprisma kommt das Zeichen  $(\infty a : b : \frac{1}{2}c) = (102)$  zu.

A. Sadebeck (2) fand, daß die Krystalle des *Methenyl-o-phenylendiamins* (3) dem rhombischen Systeme angehören und daß die Ebene der optischen Axen in der Ebene der Nebenaxen liegt. Der optische Axenwinkel ist  $= 86^{\circ}45'10''$ ; der Brechungsexponent wurde zu  $\gamma = 1,6161$  berechnet.

Ueber das *p-Xyldin* macht W. Schaumann (4) Mittheilung; Er erhielt es durch Nitriren und Reduciren des Mononitroparaxylois mittelst Eisenfeile und Essigsäure. Das Paraxyldin bildet eine bei  $220$  bis  $221^{\circ}$  siedende ölige, auf Wasser schwimmende farblose, später sich gelb färbende Flüssigkeit,

(1) Ann. Phys. [2] 5, 546. — (2) Ann. Phys. [2] 5, 572. — (3) Siehe oben. — (4) Ber. 1878, 1587.

die in heißem Wasser ziemlich löslich ist. *Schwefelsaures p-Xylidin* erscheint in farblosen, harten, in Wasser ziemlich schwer löslichen Blättchen. Das *salzsaure Salz* bildet große glänzende Blätter von schwach rosenrother Farbe und ist leichter in Wasser löslich als ersteres. Bei 125 bis 130° entweicht daraus Wasser und es sublimiren weiße glänzende Nadeln. Das *salpetersaure Salz* bildet federförmig verwachsene, in Wasser schwierig lösliche Nadeln; das *oxalsaure Salz* stellt zu Büscheln gruppirte Prismen dar; beim Erhitzen sublimirt daraus *Oxal-p-xylidid* in feinen Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 125° schmelzen. *Acet-p-xylidid* schmilzt bei 138 bis 139° und bildet büschelförmig gruppirte Prismen. Durch Eintragen dieser Verbindung in 5 Thl. rauchende und 1 Thl. gewöhnliche Salpetersäure entsteht *Nitroacet-p-xylidid* als krystallinisches gelbes, bei 192° schmelzendes Pulver, welches in heißem Wasser löslich ist.

N. F. Merrill (1) gelang es, das *Trimethylphenylammoniumjodür* durch Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas in *salzsaures Dimethylanilin* und *Jodmethyl* zu spalten. Der Siedepunkt des Dimethylanilins lag bei 191 bis 192°.

*Chlornaphtylamin* wurde von P. Seidler (2) aus Nitronaphtalin mit Zinn und Salzsäure dargestellt neben *Naphtylamin*. Dasselbe ist in Benzol wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in farb- und geruchlosen, bei 96° schmelzenden Nadeln. Mit Säuren bildet es krystallisirende Salze; die *Acetylverbindung* krystallisirt in farblosen, bei 184° schmelzenden Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

L. Landshoff (3) berichtet über *Methylderivate* des *a-Naphtylamins*, letzteres erhalten durch Reduction des Nitronaphtalins. Er leitet Chlormethyl in Naphtylamin, welches auf 150 bis 180 erwärmt ist und zieht nach Beendigung der Reaction das Product mit Aether aus; beim Schütteln der ätheri-

(1) J. pr. Chem. [3] 113, 396. — (2) Ber. 1878, 1201. — (3) Ber. 1878, 688.

sehen Lösung mit Schwefelsäure ging ein Körper außer unangegriffenem Naphthylamin in diese über, der Säure eine rothe Farbe ertheilend. Die ätherische Lösung lieferte einen weißen, in quadratischen Blättchen krystallisirenden, bei  $111^{\circ}$  schmelzenden Körper, *Dinaphtylamin* (1), der sich unzersetzt destilliren liefs. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, sehr verdünnten Säuren und concentrirter Salzsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet er eine gelbe, später grün werdende Lösung. Eisenchlorid fällt die alkoholische Lösung hellgrün; die Krystalle des Dinaphtylamins sind häufig braun. Naphthylamin und salzsaures Naphthylamin liefern ebenfalls Dinaphtylamin; behufs Feststellung der Identität beider wurden die *Nitrosoverbindungen* dargestellt, welche genau gleiche Eigenschaften besaßen; in Wasser schwer löslich, ebenso in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Chloroform; das *Nitrosodinaphtylamin*  $(C_{10}H_7)_2(NO)N$  bildet ein bei  $260$  bis  $62^{\circ}$  schmelzendes gelbes krystallinisches Pulver. Der Schwefelsäureauszug enthielt *Monomethylnaphtylamin*. Dieses stellt ein dunkelrothes Oel vor, welches leicht löslich ist in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Säuren. Eisenchlorid fällt es dunkelviolet. Das *Platinsalz* bildet eine grüne, 2 Mol. Krystallwasser enthaltende, krystallinische Verbindung. Essigsäureanhydrid verwandelt das Monomethylnaphtylamin in *Acetylmomomethylnaphtylamin*, ein aus Wasser in kleinen weißen Prismen krystallisirender Körper, der bei  $90$  bis  $91^{\circ}$  schmilzt und in Wasser schwer, in Aether und Alkohol leicht löslich ist. — Es entstand bei der Einwirkung des Chlormethyls kein Dimethylnaphtylamin, hingegen bei der Anwendung von Jodmethyl. Das Reactionsproduct ging hier fast gänzlich in die Schwefelsäure beim Ausschütteln über und bildete ein bei  $267^{\circ}$  siedendes Oel, das *Dimethylnaphtylamin*  $C_{10}H_7(CH_3)_2N$ , dessen *Platinsalz* eine hellgelbe, in sternförmig gruppirten flachen Nadeln krystallisirende Verbindung vorstellt. Das Dimethylnaphtylamin selbst ist ein hellgelbes, stark lichtbrechendes Oel mit grüner Fluorescenz; der Geruch ähnelt dem des Petroleums; es ist in Aether, Alkohol und Säuren löslich. Eisen-

(1) JB. f. 1872, 682.



chlorid färbt es anfangs purpurroth, später violett. *Trimethylnaphtylammoniumjodid* erhielt Er daraus durch längeres Erhitzen mit Jodmethyl in geschlossenen Röhren; der Körper krystallisiert in grossen, schwach gelblichgrün gefärbten platten Nadeln, die selbst in kaltem Wasser leicht mit grünlicher Farbe löslich sind. Bei 164° tritt Zersetzung ein in Jodmethyl und Dimethylnaphtylamin. Das *Trimethylnaphtylammoniumhydroxyd* wurde durch Schütteln einer wässerigen Lösung von Trimethylnaphtylammoniumjodid mit feuchtem Silberoxyd gewonnen; es bildet gut krystallisirende Salze, ist leicht zerflüsslich und hat einen stark basischen Charakter.

Raphael Meldola (1) stellte *Acetnaphthalid* dar durch Behandeln von *Naphtylamin* mit *Eisessig*; aus dem *Acetnaphthalin* erhielt Er eine in weissen Schuppen krystallisirende Jodverbindung, die beim Behandeln mit Brom *Bromacetnaphthalid* bildete. Er erhielt auch diese Verbindung durch Einleiten von der erforderlichen Menge Brom in die abgekühlte Lösung von *Acetnaphthalid* in *Eisessig*. Das Product bildet Büschel von seideglänzenden Nadeln, die aus Alkohol krystallisiren. Durch weitere Einwirkung von Brom bei Gegenwart von etwas Jod entsteht *Dibromacetnaphthalid*, welches aus Benzol in weissen, seideglänzenden, faserigen Nadeln krystallisiert; sie sind leicht löslich in *Eisessig*, Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Benzol und Aether und schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt bei 225°.

Ueber *aromatische Amine* (2) haben Nölting und Boasson (3) Ihre Untersuchungen fortgesetzt. — *Dimethyl-p-toluidin*. Sie erhielten dasselbe aus dem Rohproduct durch Destillation mit Wasserdämpfen und sodann nach Befreiung von einer beigemengten monosubstituirten Base als ein bei 208 bis 211° siedendes Oel. Das entsprechende *Orthoderivat* destillirte rein bei 183 bis 185° (4). Das *Platindoppelsalz* bildet kleine gelbe Blättchen. Die Base selbst stellt ein farbloses, schwach aroma-

(1) Ber. 1878, 1904. — (2) JB. f. 1877, 466. — (3) Monit. scientif. [3] 8, 429. — (4) Vgl. JB. f. 1873, 639.

tisch riechendes Oel dar. *Trimethyl-o-tolylammoniumchlorid* (1) krystallisirt in weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln und bildet mit Platinchlorid ein schönes *Doppelsalz*. Dieselben erhielten durch trockene Destillation von *vielfach-methyliertem Rosanilin* ein bei 180 bis 800° übergehendes Oel; in den über 220° siedenden Theilen wiesen Sie Anilin, Toluidin und Mono-, sowie Dimethylderivate derselben nach. Das Hofmann'sche *Violett* lieferte viel Anilin und Toluidin, außerdem secundäre Basen und wenig tertiäre.

E. Nölting und F. Reverdin (2) stellten sodann das *Monomethyl-o-toluidin* dar (3). Aus reinem Orthotoluidin, Methylalkohol und Salzsäure erhielten Sie ein Rohproduct, welches, mit Salzsäure und Wasser gemischt, nach und nach mit salpetrigsaurem Kali versetzt und mit Aether ausgeschüttelt wurde, wobei *Nitrosomethyl-o-tolylamin* aufgenommen wird. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure entsteht daraus das reine Monomethylorthotoluidin, welches ein farbloses Oel von charakteristischem Geruch ist und bei 207 bis 208° siedet. Das *Platindoppelsalz* bildet kleine gelbliche Nadeln. Das *Acetyl-derivat* bildet ein allmählich erstarrendes Oel; in festem Zustande zeigt es bei 55 bis 56° schmelzende, gegen 260° siedende Blättchen. Durch Oxydation liefert die Base einen violettrothen Farbstoff.

H. Schmidt und G. Schultz (4) haben die *Amidverbindungen* des *Diphenyls* studirt. Durch Behandeln von *Hydrobenzol* mit Salzsäure erhielten Sie eine neue Base, welche in Wasser unlöslich ist, leicht löslich in Alkohol und daraus in langen, bei 45° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die bei 363° sieden. Ihre Zusammensetzung ist  $C_{12}H_9(NH_2)_2$ ; die der bei 202° schmelzenden *Acetylverbindung*  $C_{12}H_9(NH.C_2H_5O)_2$ . Mit salpetriger Säure behandelt entsteht ein bei 156 bis 158° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes *Diphenol*, welches mit Zink-

(1) JB. f. 1872, 629. — (2) Monit. scientif. [8] 8, 712; vgl. die vorige Abhandlung. — (3) Vgl. Hofmann, JB. f. 1863, 416; f. 1864, 481. — (4) Ber. 1878, 1754.

staub erhitzt *Diphenyl* bildet. Sie folgern daraus, daß die Base ein *isomeres Benzidin* ist, welches bei der Darstellung nebenher entsteht und nennen die Base *δ-Diamidodiphenyl*.

C. O. Cech (1) hat Untersuchungen über die Addition der *Blausäure* an *Benzoylanilid* ausgeführt. Durch Hinzufügen von Kaliumcyanid zu einer Mischung von alkoholischem Benzaldehyd und Anilin erhielt Er unter Freiwerden von Blausäure ein braunes Oel, welches beim Behandeln mit Salzsäure erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff wird es in schneeweissen, atlasglänzenden Nadeln erhalten, ist in Aether, Alkohol und heissem Wasser löslich, geht mit Wasserdämpfen über, läßt sich sublimiren und schmilzt bei 82°. Cech betrachtet den Körper als ein Additionsproduct von Blausäure und Benzoylanilid und stellte behufs Feststellung Seiner Ansicht Versuche an, indem Er direct Blausäure in schmelzendes Benzoylanilid leitete sowie die Blausäure derart in statu nascendi einwirken liefs, daß Er Benzoylanilid mit Kaliumcyanid und Salzsäure behandelte. In allen Fällen erhielt Er das oben beschriebene *Cyanhydrat des Benzoylanilids*, welches sich beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Blausäure und Benzoylanilid spaltete.

R. Panebianco (2) hat das *Tribenzylamin* und einige seiner Derivate krystallographisch untersucht. Die freie Base krystallisirt monoklin, Achsenverhältnifs  $a:b:c = 1,22417:1:1,01301$ , Neigungswinkel  $\eta = 95^{\circ}4'2''$ . Beobachtete Formen: (100), (001), (110), (120), (101), (101), (111), ( $\bar{1}22$ ), beobachtete Combinationen (100), (001), (110), (111), (101), (101), ( $\bar{1}22$ ). Gemessene Winkel: (001):(100)  $95^{\circ}5'20''$ , (001):(101)  $41^{\circ}36'25''$ , (001):(101)  $37^{\circ}32'$ , (100):(110)  $50^{\circ}41'$ , (110):(120)  $17^{\circ}5'$ , (100):(111)  $62^{\circ}33'50''$ ; (111):(122)  $14^{\circ}31'30''$ , (111):(001)  $54^{\circ}31'40''$ , (111):(110)  $38^{\circ}45'$ . Spaltbarkeit parallel (100). Ebene der optischen Achsen normal zu (010). *Tribenzylaminplatinchlorid* krystallisirt gleichfalls monoklin.  $a:b:c = 1,1588:1:1,6073$ .

(1) Ber. 1878, 246. — (2) Gazz. chim. ital. [8] 8, 354; Ber. 1878 2082 (Corresp.).

Neigungswinkel  $\eta = 105^{\circ}43'$ . Beobachtete Formen : (100), (001), (111), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), (110), (210), beobachtete Combinationen : (100), (001), (111), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), (210). Gemessene Winkel : (100):(001)  $74^{\circ}17'$ , (111):(111)  $50^{\circ}56'$ , (111):(100)  $47^{\circ}35'$ , (100):(210)  $29^{\circ}9'$ , (210):(111)  $35^{\circ}40'$ . *Tribenzylaminchlorhydrat* ist hexagonal. Achsenwinkel  $114^{\circ}19'$ . Beobachtete Combinationen : (101), (100). Gemessene Winkel : (001):(100)  $45^{\circ}33'30''$ , (101):(010)  $59^{\circ}59'$ , (101):(100)  $67^{\circ}5'30''$ , (101):(010)  $89^{\circ}58'20''$ . Es ist doppelbrechend, positiv. *Schwefels. Tribenzylamin* bildet in Wasser und Aether unlösliche, in Alkohol lösliche farblose Krystalle, welche bei 106 bis 107° schmelzen unter beginnender Zersetzung und monoklin sind.  $a:b:c = 0,88306:1:0,88038$ . Neigungswinkel  $\eta = 100^{\circ}25'$ . Beobachtete Formen : (100), (001), (010), ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ), (012). Beobachtete Combinationen : (100), (001), (010). Gemessene Winkel : (100):(001)  $79^{\circ}28'$ , (100):(111)  $58^{\circ}6'$ , (001):(111)  $122^{\circ}10'$ , (010):(111)  $55^{\circ}53'$ , (100):(012)  $99^{\circ}32'$ , (010):(012)  $66^{\circ}28'$ , (111):(012)  $44^{\circ}45'$ . Spaltbarkeit vollkommen, parallel (010). Es ist doppelbrechend negativ. *Tribenzylamin-alum*  $Al(C_7H_7)_3NH(SO_4)_2$ , 12 H<sub>2</sub>O ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, schmilzt in seinem Krystallwasser bei ungefähr 110°, zersetzt sich bei circa 120° und krystallisirt im regulären System. Beobachtete Combinationen (111), (100). Spaltbarkeit leicht parallel (111). *Tribenzylamin-nitrat*  $(C_7H_7)_3NHNO_3$  löst sich wenig in Alkohol und ist in Wasser wie Aether unlöslich. Es schmilzt bei 120° unter Zersetzung und krystallisirt im rhombischen System  $a:b:c = 2,49430:1:0,99784$ . Beobachtete Combinationen : (100), (010), (101), (111). Gemessene Winkel : (010):(111)  $47^{\circ}11'10''$ , (100):(111)  $74^{\circ}11'20''$ , (101):(101)  $43^{\circ}42'$ , (100):(101)  $111^{\circ}44'$ . Spaltbarkeit vollkommen, parallel (100). Die Krystalle sind optisch activ.

E. und O. Fischer (1) machen weitere Mittheilungen über

(1) Ann. Chem. 1894, 242.

*Triphenylmethan* und *Rosanilin* (1). Sie besprechen den der Rosanilingruppe zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff, das *Triphenylmethan* und dessen *Derivate*, untersuchen ferner die verschiedenen *Rosaniline* und geben zum Schluß theoretische Auseinandersetzungen über die *Constitution* derselben. Zur Darstellung des Triphenylmethans versetzen Sie ein Gemenge von 200 g Chloroform und 700 g trockenem Benzol mit Aluminiumchlorid, so daß eine lebhafte Salzsäureentwicklung stattfindet. Später muß schwach erwärmt werden und nach etwa 30 Stunden ist die Einwirkung vollendet. Die zwei gebildeten Schichten werden in Wasser gegossen und erwärmt; zwischen 200 und 300° geht wesentlich *Diphenylmethan* über; später kommt Triphenylmethan, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Sie erhielten 200 g reines Product. — Durch Eintragen von gepulvertem Triphenylmethan in gekühlte Salpetersäure (1,5 spec. Gewicht) erhielten Sie nach dem Fällen mit Wasser *Trinitrotriphenylmethan* (2), neben anderen öligen Nitroproducten. Durch Umkrystallisiren aus heißem Eisessig oder Benzol zeigt letzteres bei 206° bis 207° schmelzende Krystalle, die in kaltem Eisessig und Benzol sehr schwer löslich sind. Durch Oxydation dieses Körpers mit Chromsäure und Eisessig entsteht *Trinitrotriphenylcarbinol*  $C_{18}H_{12}(NO_2)_3.OH$ , welches aus heißem Benzol in fast farblosen, bei 171 bis 172° schmelzenden Krystallen sich ausscheidet, die in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, leichter löslich in Benzol und Eisessig sind. Phosphorpentachlorid bildet mit Triphenylcarbinol *Triphenylmethanchlorid*, welches beim Destilliren über 360° ein farbloses, später erstarrendes Oel neben nicht flüchtigen Substanzen liefert. Durch Auskochen mit Alkohol erhält man aus dem Filtrat Triphenylmethan und als darin schwerer löslich eine in farblosen feinen, bei 145 bis 146° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung: *Diphenylenphenylmethan*.

(1) Ber. 1878, 195, 478, 612, 1079, 1598; vgl. JB. f. 1876, 720. —

(2) Hemilian, JB. f. 1874, 442.

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$$
 Zinkäthyl verwandelt in Benzollösung das

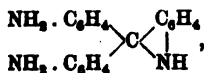
Triphenylmethanchlorid in Triphenylmethan; getrocknetes Quecksilbercyanid bildet, mit Triphenylmethanchlorid auf 150 bis 170° erhitzt, *Triphenylacetonitril*, welches aus Ligroin oder Eisessig sich in gut ausgebildeten, farblosen, dreiseitigen Prismen ausscheidet, die bei 127°,5 schmelzen und in heißem Benzol und Eisessig leicht, in Ligroin schwer löslich sind. Dieser Körper  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$  verwandelt sich durch alkoholisches Kali in einen in farblosen Nadeln krystallisirenden, bei 210° schmelzenden indifferenten Körper, den Sie für ein *polymeres Nitril* halten. — Eisessig und rauchende Salzsäure verwandeln das Nitril in Ammoniak und *Triphenylelessigsäure*  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{COOH}$ , die in Alkohol und Ligroin ziemlich leicht, weniger leicht in Eisessig löslich ist und sich aus letzterem Lösungsmittel in farblosen, compacten Krystallen, oder in feinen sechsseitigen Blättchen oder Prismen abscheidet. Die Säure erweicht bei 230°, ist aber erst gegen 260° geschmolzen. Ein daraus gewonnenes *Nitroproduct* löst sich in Alkalien mit brauner Farbe. Aus Benzhydrol und Toluol oder aus Tolyphenylcarbinol und Benzol erhielten Sie *Paratolyldiphenylmethan*, das bei 71° schmelzende feine farblose Prismen bildet. Der Kohlenwasserstoff ist leicht löslich in heißem Alkohol, Holzgeist, Eisessig und Benzol, weniger leicht in Ligroin; er destillirt über 360°. Oxydationsmittel bilden daraus ein Carbinol und eine Säure. Das oben erwähnte Tolyphenylcarbinol entsteht durch Reduction mit Natriumamalgam aus dem *Tolyphenylketon* und bildet, aus Ligroin gereinigt, farblose, seideglänzende, concentrisch gruppirte, bei 52 bis 53° schmelzende Nadeln. — *Para-Rosanilin*, aus Paratoluidin erhalten, wird durch salpetrige Säure in *Diazopararosanilin* übergeführt, dessen *Chlorid*  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}_6\text{Cl}_2$  mit *Goldchlorid* ein in Wasser schwer lösliches gelbes krystallinisches *Doppelsalz* bildet. Wasser verwandelt das Chlorid beim Kochen in *Aurin* (1). Zink und Salzsäure verwandeln das Pararosanilin in *Paraleukanilin*, welches durch Salzsäure als *Hydrochlorat* gefällt wird und in farblosen feinen Tafeln

(1) JB. f. 1873, 416.

$C_{19}H_{19}N_3(HCl)_3 + H_2O$  krystallisirt. Die freie Base ist dem Leukanilin ähnlich. Sie wird durch salpetrige Säure in *Diazoparaleukanilin* verwandelt, dessen *Chlorid* schwer krystallisirt und den Lösungen eine grünblaue Farbe ertheilt. Wird Paraleukanilin in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung in kleinen Portionen mit salpetriger Säure behandelt, alsdann die rothe Lösung in siedenden Alkohol unter Umschütteln eingetragen, so erhält man eine dunkelrothe Flüssigkeit, die nach dem Neutralisiren ein Oel abschiedet, das bei der Destillation Triphenylmethan liefert; Diazoparaleukanilin wird also durch siedenden Alkohol in Triphenylmethan übergeführt. — Durch Lösen von *Trinitrotriphenylmethan* in Eisessig und Eintragen von Zinkstaub bis zum Verschwinden der rothen Farbe entsteht *Paraleukanilin*, durch Ammoniak fällbar und durch Oxydationsmittel in *Rosanilin* überführbar; leichter gelingt die Rosanilinbildung beim kurzen Erhitzen der freien Base mit einer syrupdicken Arsensäurelösung auf 130 bis 140°. *Salz. Leukanilin* geht beim Erhitzen auf 150 bis 160° theilweise in *Fuchsin* über. — Trinitrotriphenylcarbinol wird durch Zinkstaub in schwach saurer alkoholischer Lösung fast momentan in Rosanilin umgewandelt, später entsteht Leukanilin. — Aus dem salzsauren Pararosanilin ist *Hydrocyanpararosanilin*  $C_{20}H_{13}N_4$  leicht zu erhalten, welches in heissem Alkohol schwer löslich ist und in farblosen, meist viereckigen schiefen Prismen krystallisirt. Das *salz. Salz* zerfällt bei 180 bis 190° in Salzsäure, Blausäure und *Parafuchsin*. Salpetrige Säure verwandelt die Base in *Diazo-hydrocyanpararosanilin*, dessen *Chlorid* feine farblose Nadeln bildet, die sehr explosiv sind. Siedender Alkohol führt die Verbindung in complicirte Körper über. Aus dem Rosanilin, aus Orthotoluidin und Anilin erhalten, stellten Sie *Diazorosanilin* dar, dessen *Gold-doppelsalz* ein hellgelber flockig-krystallinischer Niederschlag ist und die Zusammensetzung  $C_{20}H_{13}N_6Cl_6, H_2O + 3AuCl_3$  besitzt. Beim Erhitzen verpufft es; beim Kochen mit Wasser entweicht aller Stickstoff als solcher. Das *Platindoppelsalz* hat die Formel :

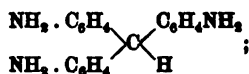


Beim Kochen mit Wasser entweicht auch hier aller Stickstoff; der Rückstand enthält *Rosolsäure*. — Das *Golddoppelsalz* des *Diazo-hydrocyanrosanilins* bildet einen gelben flockigen Niederschlag der Formel  $C_{30}H_{14}(CN)N_6Cl_3 + 3AuCl_3$ , aus dem durch Wasser nur 6 Atome Stickstoff frei werden. Das *schwefels. Salz* zersetzt sich mit kochendem Wasser in *Hydrocyanrosolsäure*. — Durch Einleiten von salpetriger Säure in salzs. Leukanilin entsteht *Diazo-leukanilin*, dessen *Chlorid* eine hellgelbe klebrige Masse darstellt und mit *Goldchlorid* ein schwer lösliches *Doppelsalz*  $C_{30}H_{15}N_6Cl_3 + 3AuCl_3 + H_2O$  bildet. *Leukanilin* wird, wie *Paraleukanilin* in Triphenylmethan, durch gleiche Operationen vermittelt der Diazoverbindung, in *Tolyldiphenylmethan* übergeführt, welches, aus Methylalkohol umkrystallisirt, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Prismen bildet, die in Aether, Benzol, Lignoïn leicht, schwerer in kaltem Alkohol und Holzgeist löslich sind und unzersetzt über  $360^\circ$  sieden. Sie schmelzen bei  $59$  bis  $59\frac{1}{2}$ . Der Kohlenwasserstoff scheidet sich anfangs meist ölig aus, später erstarrt er. — Mit Chromsäure in Eisessig oxydirt geht er in *Tolyldiphenylcarbinol*  $C_{30}H_{18}O$  über, welches aus Lignoïn in sechseckigen Prismen oder Tafeln krystallisirt, die bei  $150^\circ$  schmelzen und leicht in Aether, Benzol und Alkohol, schwieriger in Lignoïn löslich sind und unzersetzt sieden. Salpetersäure verwandelt den Kohlenwasserstoff in verschiedene Nitrokörper, von denen einer mit Zinkstaub und Eisessig Leukanilin resp. Rosanilin liefert. — Nach den gemachten Untersuchungen kommen Sie zu dem Schluss, daß das Paraleukanilin die *Triamidoverbindung* des *Triphenylmethans* ist, in welcher die Amidogruppen auf die drei Benzolreste gleichmäßig vertheilt sind. Das Pararosanilin steht zu der Leukoverbindung in derselben Beziehung wie das Triphenylcarbinol zu dem Kohlenwasserstoff. Das *Rosanilin* ist ein Triamido-derivat des Triphenylcarbinols. Sie geben dem *Pararosanilin* die Formel :

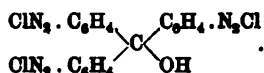




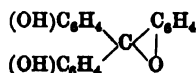
dem *Leukanilin* die folgende :



dem *Diazorosanilin* :



Zum Schluß stellen Sie noch Betrachtungen über die Bildungsweise der verschiedenen Rosaniline und der Farbstoffderivate an und äußern sich über die Formel und Constitution der *Rosolsäuren*; Sie geben der Verbindung  $C_{20}H_{16}O_3$  den Namen *Rosolsäure*, der Verbindung  $C_{19}H_{14}O_3$  den Namen *Aurin* (1). Letzteres kann, wenn auch nur auf indirectem Wege, in Triphenylmethan übergeführt werden und ist somit identisch mit dem Pararosanilin; die aus Diazopararosanilin entstehende *Rosolsäure* ist gleichfalls identisch mit *Aurin*, dem die Constitution:



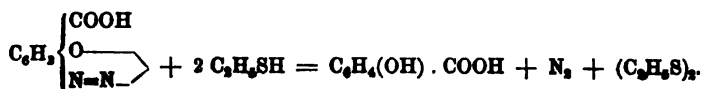
zukommt. Die *Rosolsäure* ist, wie das Rosanilin, ein Derivat des Tolyldiphenylmethans.

C. Boettinger (2) erhielt eine Base von der Formel  $C_{19}H_{16}N_2$  durch Erwärmen von *Benzalchlorid* mit *Anilin* und Abkühlen, sobald eine heftige Reaction eintrat. Sie stellt weiße Krystalle dar, die in Wasser nicht, in Alkohol und Aether hingegen löslich sind und bei 124 bis 125° schmelzen.

(1) Vgl. JB. f. 1877, 601. — (2) Ber. 1878, 276, 840.

## Diao- und Asoverbindungen (Indigo).

R. Schmitt und O. Mittenzwey (1) fanden, daß *Diasosalicylsäure* von *Mercaptan* bei der Siedetemperatur des letzteren nicht angegriffen wird. Bei einer Temperatur indeß von 170° wurde neben Stickstoff Salicylsäure und *Aethyldisulfid* gebildet:

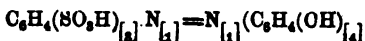


In analoger Weise entstand Aethyldisulfid bei der Einwirkung von Aethylmercaptan auf salzs. *p-Diazophenol*.

Nach P. Griefs (2) entstehen bei der Einwirkung von *Diasosulfosäuren* auf *Phenole* gelbe, rothe oder violette Farbstoffe, die unter dem Namen *Poirrier'sches Orange Nr. I und II*, *Chrysoin*, *Tropaeolin* (3), *Aechtroph*, *Roccellin* u. s. w. in den Handel kommen. Von diesen beschreibt Er einige von Ihm erhaltene typische Repräsentanten. — Zur Darstellung des *p-Azosulfoxybenzol-Phenols*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_{[4]}\text{N}_{[1]}=\text{N}_{[1]}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_{[4]}$ , wird in eine Lösung von Phenol in der 10fachen Menge 10 procentiger Kalilauge eine dem Phenol äquivalente Menge Paradiazobenzolsulfosäure (4) nach und nach unter Umrühren eingetragen. Die in Folge der Reaction sich tief gelbroth färbende Flüssigkeit wird kurze Zeit der Ruhe überlassen und hiernach in der Hitze mit Essigsäure übersättigt, worauf beim Erkalten eine reichliche Ausscheidung hellgelber Blättchen erfolgt, welche sich als das saure Kaliumsalz der darzustellenden Verbindung erweisen. Durch Abfiltriren werden die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge getrennt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser mit wenig Thierkohle gereinigt. Behufs Gewinnung der freien Säure aus dem Kaliumsalze wird dieses in seiner concentrirten wässerigen Lösung heiss mit sehr viel überschüssiger starker Salzsäure versetzt, wodurch die Säure sich krystallinisch abscheidet.

(1) J. pr. Chem. [2] 18, 192. — (2) Ber. 1878, 2191. — (3) JB. f. 1877, 508. — (4) JB. f. 1859, 468.

Durch Umkrystallisiren aus kochendem, wenig Salzsäure enthaltendem Wasser wird dieselbe gereinigt. Die Säure (1) ist leicht in Wasser und Alkohol, jedoch fast gar nicht in Aether und Salzsäure löslich und krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in gelbrothen Prismen mit stark violettem Flächenschimmer. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe und Hinterlassung schwer verbrennbarer Kohle. Salpetersäure, selbst wenn dieselbe mit dem 3- bis 4fachen Volumen Wasser verdünnt ist, zersetzt sie beim Kochen und zwar unter Bildung von zunächst ölig sich abscheidenden, später zu gelben Krystallen erstarrenden Producten. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure liefert sie Sulfanilsäure und Paraamidophenol. — Mit Basen bildet sie saure und neutrale, meist gut krystallisirende Salze. Das *saure Kaliumsalz*  $C_{12}H_9N_2SO_4K$  entsteht ausser in der oben bei der Darstellung angegebenen Weise auch durch Kochen einer concentrirten wässrigen Lösung der freien Säure mit Chlorkalium und bildet stark glänzende, gelbe, zarte, rhombische oder sechseitige Blättchen, welche meist unvollkommen ausgebildet sind und sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen. — Das *saure Baryumsalz*  $(C_{12}H_9N_2SO_4)_2Ba + 5H_2O$  wird durch Einwirkung von Chlorbaryum auf eine heisse wässrige Lösung der Säure erhalten und krystallisirt in rothgelben, mikroskopischen Täfelchen, die in Wasser, selbst in kochendem, schwer löslich sind. Das *neutrale Baryumsalz*  $C_{12}H_9N_2SO_4Ba$  wird aus heisser, stark ammoniakalischer Lösung der Säure mit Chlorbaryum als ein orangefarbiger, aus kleinen Würzchen bestehender Niederschlag gewonnen, der selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist. — Das *m-Azosulfoxybenzolphenol*



(1) Diese Verbindung ist nach Griefs (Ber. 1878, 2195) identisch mit der von Tschirvinsky (JB. f. 1878, 724) aus Phenoldiazobenzol und Schwefelsäure dargestellten *Monosulfoxyanobenzolethure*.

entsteht, wenn man die aus Metaamidobenzolsulfosäure dargestellte *m-Diazobenzolsulfosäure* (1) auf eine alkalische Lösung von Phenol einwirken läßt. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und zwar in der Kälte und Wärme wenig verschieden, unlöslich in Aether und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in fünfseitigen langen schmalen violettschimmernden Blättchen. Von Zinn und Salzsäure wird sie in Metaamidobenzolsulfosäure ( $\alpha$ -Amidophenylsulfosäure von Limpricht) und Paramidophenol verwandelt. — Das saure Kaliumsalz  $C_{12}H_9N_3SO_4K$  krystallisirt in langen Nadeln, die in Wasser etwas leichter löslich sind, als das entsprechende Salz der vorhergehenden Verbindung. — *Azobenzolsulfoxyphenol*  $C_6H_5-N=N_{[1]}-C_6H_4(SO_3H)_{[3]}(OH)_{[4]}$  wird durch Einwirkung von Salpetersäurediazobenzol auf eine äquivalente Menge Orthophenolsulfosäure in alkalischer Lösung erhalten. Die freie Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether dagegen so gut wie unlöslich. Aus einer concentrirten kalten wässerigen Lösung wird sie auf Zusatz von starker Salzsäure in zarten rhombischen, gelbroth glänzenden Blättchen abgeschieden, die sich beim Umrühren in mikroskopische Nadelchen verwandeln. Beim langsamen Verdunsten ihrer wässerigen Lösung erscheint sie mitunter in großen rhombischen kirschrothen Tafeln oder Säulen. Durch Zinn und Salzsäure entsteht daraus Anilin und die von Post (2) erhaltene Amidophenolsulfosäure. — *p-Azosulfoxybenzol - o - nitrophenol*,  $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}N=N-C_6H_3(NO_2)_{[2]}(OH)_{[4]}$ , entsteht aus Paradiazobenzolschwefelsäure und Orthonitrophenol und krystallisirt aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, entweder in schönen gelben Nadeln, oder auch in wohlausgebildeten rhombischen oder sechsseitigen Blättchen. Von heißem Wasser wird es ziemlich leicht aufgenommen und die heiße wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Beim Erhitzen der trockenen

(1) Dieselbe entsteht, wenn die von R. Schmitt aus Nitrobenzol gewonnene Amidobenzolsulfosäure mit salpetriger Säure behandelt wird. — (2) JB. f. 1874, 707.

Verbindung tritt starke Verpuffung ein. — *p*-Azosulfoxybenzolresorcin,  $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}-N_{[1]}=N-C_6H_3(OH)_2$ , wird als saures Kaliumsalz durch Essigsäure aus dem alkalischen Gemenge der beiden Componenten gefällt. Die aus diesem Salze durch viel starke Salzsäure in Freiheit gesetzte Substanz ist fast unlöslich in Aether, sehr schwer in Alkohol und kaltem, leichter in heißem Wasser löslich und krystallisirt in spitzen rhombischen, oft nadelförmig verlängerten Blättchen, die im auffallenden Lichte stahlblau, im durchfallenden rubinroth erscheinen. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird sie zersetzt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entsteht Sulfanilsäure und Amidoresorcin. Ein von Witt (1) aus Resorcindiazobenzol (2) durch Behandeln mit Schwefelsäure erhaltener und als *Tropäolin R* bezeichneter Körper ist nach Griefs mit Parazosulfoxybenzolresorcin identisch. Das saure Kaliumsalz  $C_{12}H_9N_2SO_5K$  krystallisirt in rothgelben, rhombischen oder sechsseitigen Blättchen, welche schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich sind. Aus seiner wässerigen Lösung wird es anfangs durch Salzsäure unverändert ausgefällt und erleidet erst bei einem großen Ueberschuß von starker Salzsäure Zersetzung. — Das saure Baryumsalz  $(C_{12}H_9N_2SO_5)_2Ba$  krystallisirt mit  $4\frac{1}{2} H_2O$ . — *m*-Azosulfoxybenzolresorcin,  $C_6H_4(SO_3H)_{[3]}N_{[1]}=NC_6H_3(OH)_2$ , krystallisirt in feinen gelbrothen Nadeln, die wie die vorige Verbindung unlöslich in Aether, aber etwas löslicher in Wasser sind. Mit Zinn und Salzsäure liefert es Metamidobenzolsulfosäure und Amidoresorcin. Das saure Kaliumsalz bildet hygroskopische, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht lösliche Nadeln. — *p*-Azosulfoxybenzolorcin,  $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}-N_{[1]}=N-C_7H_5(OH)_2$ , bildet kleine gelbrothe Nadeln, die in heißem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer löslich sind. — Das saure Kaliumsalz ist  $C_{13}H_{11}N_2SO_5K + 2 H_2O$  zusammengesetzt. — *p*-Azosulfoxybenzolsäure,  $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}-N_{[1]}=N-C_6H_4COOH$ , wird als saures Kaliumsalz durch Essigsäure aus dem alkalischen Gemenge der beiden Componenten gefällt. Die aus diesem Salze durch viel starke Salzsäure in Freiheit gesetzte Substanz ist fast unlöslich in Aether, sehr schwer in Alkohol und kaltem, leichter in heißem Wasser löslich und krystallisirt in spitzen rhombischen, oft nadelförmig verlängerten Blättchen, die im auffallenden Lichte stahlblau, im durchfallenden rubinroth erscheinen. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird sie zersetzt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entsteht Sulfanilsäure und Amidoresorcin. Ein von Witt (1) aus Resorcindiazobenzol (2) durch Behandeln mit Schwefelsäure erhaltener und als *Tropäolin R* bezeichneter Körper ist nach Griefs mit Parazosulfoxybenzolresorcin identisch. Das saure Kaliumsalz  $C_{12}H_9N_2SO_5K$  krystallisirt in rothgelben, rhombischen oder sechsseitigen Blättchen, welche schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich sind. Aus seiner wässerigen Lösung wird es anfangs durch Salzsäure unverändert ausgefällt und erleidet erst bei einem großen Ueberschuß von starker Salzsäure Zersetzung. — Das saure Baryumsalz  $(C_{12}H_9N_2SO_5)_2Ba$  krystallisirt mit  $4\frac{1}{2} H_2O$ . — *m*-Azosulfoxybenzolresorcin,  $C_6H_4(SO_3H)_{[3]}N_{[1]}=NC_6H_3(OH)_2$ , krystallisirt in feinen gelbrothen Nadeln, die wie die vorige Verbindung unlöslich in Aether, aber etwas löslicher in Wasser sind. Mit Zinn und Salzsäure liefert es Metamidobenzolsulfosäure und Amidoresorcin. Das saure Kaliumsalz bildet hygroskopische, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht lösliche Nadeln. — *p*-Azosulfoxybenzolorcin,  $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}-N_{[1]}=N-C_7H_5(OH)_2$ , bildet kleine gelbrothe Nadeln, die in heißem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer löslich sind. — Das saure Kaliumsalz ist  $C_{13}H_{11}N_2SO_5K + 2 H_2O$  zusammengesetzt. — *p*-Azosulfoxybenzolsäure,  $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}-N_{[1]}=N-C_6H_4COOH$ , wird als saures Kaliumsalz durch Essigsäure aus dem alkalischen Gemenge der beiden Componenten gefällt. Die aus diesem Salze durch viel starke Salzsäure in Freiheit gesetzte Substanz ist fast unlöslich in Aether, sehr schwer in Alkohol und kaltem, leichter in heißem Wasser löslich und krystallisirt in spitzen rhombischen, oft nadelförmig verlängerten Blättchen, die im auffallenden Lichte stahlblau, im durchfallenden rubinroth erscheinen. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird sie zersetzt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entsteht Sulfanilsäure und Amidoresorcin.

(1) Privatmittheilung an Griefs: Ber. 1878, 2196. — (2) Baeyer und Jäger, JB. f. 1875, 696.

$C_6H_4(SO_3H)_{[4]}N_{[1]}=NC_6H_5(OH)_{[2]}(COOH)_{[1]}$ , krystallisirt in schönen goldgelben Nadeln, die unlöslich in Aether, schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich sind. Das saure Baryumsalz  $(C_{12}H_9N_2SO_6)_2Ba$ , durch Einwirkung von Chlorbaryum auf eine heiße wässrige Lösung der freien Säure erhalten, bildet einen hellgelben, anfangs etwas schleimigen Niederschlag, der sich beim Kochen in stark glänzende, unregelmäßig sechseckige Blättchen verwandelt. Dieselben sind sehr schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. — *Azosulfoxylnolresorcin*,  $C_6H_5(SO_3H)N=NC_6H_4(OH)_2$ , bildet feine gelbrothe Nadeln, die sich schwer in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol lösen; in Aether sind sie unlöslich. — *p-Azosulfoxybenzol- $\alpha$ -Naphthol*,  $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}N_{[1]}=N-\alpha-C_{10}H_6(OH)$ , entsteht aus Paradiazobenzolsulfosäure und  $\alpha$ -Naphthol und kommt als *Poirier's-Orange Nr. I* in den Handel. Das von Demselben dargestellte *Orange II* ist *Parasulfoxybenzol- $\beta$ -Naphthol*. — *m-Azosulfoxybenzol- $\alpha$ -Naphthol*,  $C_6H_4(SO_3H)_{[3]}N_{[1]}=\alpha-N \cdot C_{10}H_6(OH)$  wird, aus seiner orangefarbigem wässrigen Lösung durch Salzsäure abgeschieden, in sehr kleinen schwarzgrünen Blättchen erhalten, welche zerrieben im auffallenden Lichte goldgrün, im durchfallenden violett erscheinen. Es ist unlöslich in Aether, schwer in kaltem Wasser und kaltem Alkohol löslich, leichter in diesen beiden Lösungsmitteln beim Erwärmen. — *m-Azosulfoxybenzol- $\beta$ -Naphthol*,  $C_6H_4(SO_3H)_{[3]}N_{[1]}=\beta-N-C_{10}H_6(OH)$ , scheidet sich beim Versetzen seiner Lösungen zunächst als braunes Oel ab, das erst nach einiger Zeit zu freien Nadeln erstarrt. Es ist sehr schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in Wasser und Alkohol. Beim Zerreiben erscheint es im auffallenden Lichte goldgrün, im durchfallenden roth. — Das saure Baryumsalz,  $(C_{12}H_{11}N_2SO_6)_2Ba + 5H_2O$ , durch Behandeln der heißen Lösung der freien Säure mit Chlorbaryum erhalten, krystallisirt in Form gelbrother, goldglänzender Schnuppen, die in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich sind. — *Azobenzol- $\beta$ -Sulfoxylnaphthol* (1),  $C_6H_5N=\beta-NC_{10}H_5(SO_3H(OH))$ , wird durch

(1) Die entsprechende  $\alpha$ -Verbindung wurde von A. W. Hofmann dargestellt; JB. f. 1877, 868.

Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf eine alkalische Lösung von  $\beta$ -Naphtholsulfosäure erhalten und krystallisirt in rothbraunen Nadelchen von goldgrünem Flächenschimmer, welche in Wasser und Alkohol ziemlich löslich sind. Das saure Baryumsalz  $(C_6H_5N_2SO_4)_2Ba$  scheidet sich beim Versetzen einer verdünnten heißen wässerigen Lösung der Säure mit Chlorbaryum in sehr kleinen, aus mikroskopischen Blättchen zusammengesetzten gelbrothen Würzchen ab, deren Löslichkeit selbst in heißem Wasser äußerst gering ist. — *p*-Sulfoxybenzol- $\beta$ -Naphtholsulfosäure,  $C_6H_4(SO_3H)_{(4)}N_{(1)}=\beta-NC_{10}H_5(SO_3H(OH))$ , entsteht, wenn das Baryumsalz Poirrier's Orange II (s. oben) mit einer quantitativen Menge Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat eingedampft wird, als eine gelbrothe krystallinische Masse, die in Alkohol und Wasser in jedem Verhältnisse löslich ist. Das saure Baryumsalz,  $C_{16}H_{10}N_2S_2O_7Ba + 7\frac{1}{2}H_2O$ , krystallisirt in tief orangerothern, mikroskopischen Nadeln, welche sich sehr schwer in kaltem und schwer in heißem Wasser lösen. — Azonaphthalinsulfoxy- $\beta$ -Naphthol,  $C_{10}H_6(SO_3H)N=\beta-NC_{10}H_6(OH)$ , entsteht, wie zuerst Caro gefunden, bei der Einwirkung von Diazonaphthionsäure (1) auf  $\beta$ -Naphthol und wird als Aechtrot in den Handel gebracht. Es ist in Alkohol mit blutrother Farbe sehr leicht löslich und scheidet sich aus der zum Kochen erhitzten Lösung auf Zusatz von Salzsäure in kleinen rothbraunen Nadelchen aus, die beim Zerreiben ein blutrothes Pulver liefern; es ist schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, fast nicht in Aether; es ist geschmacklos und zersetzt sich beim Erhitzen in einer Probirrhöhre unter Hinterlassung einer sehr schwer verbrennlichen Kohle. — Das saure Baryumsalz,  $(C_{20}H_{12}N_2SO_4)_2Ba$ , wird beim Versetzen der ziemlich concentrirten heißen wässerigen Lösung der freien Säure mit Chlorbaryum als braunrother, aus mikroskopischen Nadelchen bestehender Niederschlag erhalten. — Azosulfobenzoësäure- $\alpha$ -Oxy-naphtoësäure,  $(C_6H_5(SO_3H)COOH=\alpha-N.C_{10}H_6(OH)COOH$ , ent-

(1) Vgl. Clève, JB. f. 1876, 676.

steht durch Einwirkung von Diazosulfobenzoësäure auf eine alkalische Lösung von  $\alpha$ -Oxynaphtoësäure (1). Sie krystallisirt in mikroskopischen Nadeln oder Blättchen von brauner Farbe und mit bronzefarbigem Flächenschimmer, die sich in heissem Wasser schwer und sehr schwer in kaltem Wasser lösen. — *Asodibromsulfoxybenzoldioxynaphtalin*,  $C_6H_4Br_2(SO_3H)N=NC_{10}H_6(OH)_2$ , entsteht durch Einwirkung von Diazobrombenzolsulfosäure auf Dioxynaphtalin. Aus kochendem Wasser, worin dasselbe ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich ist, wird es auf Zusatz von Salzsäure in violettbraunen mikroskopischen Nadelchen abgeschieden.

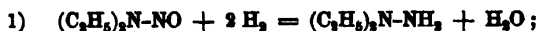
W. Zorn (2) bezeichnet mit dem Namen *Diazöthoxan* eine Verbindung von der Formel  $C_4H_{10}N_2O_2$ , welche Er bei der Einwirkung von Jodäthyl (5 g) in absolutem Aether gelöst auf Nitrosylsilber  $AgNO$  (5 g), das mit Sand gemengt war, erhielt. Nach mehrstündigem Stehen unter Kühlung wird der Aether von dem Filtrat durch einen Strom trockener Kohlensäure verdunstet und die zurückbleibende Flüssigkeit nach dem Waschen mit Wasser rasch mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet. Das so vollkommen rein erhaltene Diazoäthoxan ist eine farblose, in Wasser unlösliche, auf demselben schwimmende Flüssigkeit von eigenthümlichem haftendem, nicht unangenehmem ätherischem Geruch und vollkommen neutraler Reaction, die weder in Salzsäure noch in Natronlauge löslich ist und sich durch ihre grosse Explosionsfähigkeit bei Temperaturerhöhungen (so in einem Falle bei  $45^\circ$ ) und durch Schlag auszeichnet. Ihre Dampfdichte wurde im Schwefelkohlenstoffdampf ( $47^\circ$ ) = 4,14, im Essigsäuremethyletherdampf ( $55^\circ$ ) = 3,94, im Chloroformdampf ( $61^\circ$ ) = 3,06 gefunden. Bei letzterem Versuche war schon deutlich Zersetzung wahrnehmbar. Gegen wässrige Kalilauge verhält sich die Substanz völlig indifferent, bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, Zinn und Eisessig oder mit Natriumamalgam liefert sie neben wenig Aminsalt nur Stickstoff und

(1) Eller, JB. f. 1868, 572. — (2) Ber. 1878, 1680.



Alkohol, mit Wasser wird sie langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 40° und höher angegriffen, unter Freiwerden von Stickstoff und Bildung von Alkohol und Aldehyd.  $[(C_2H_5)_2N_2O_2 + H_2O = N_2 + CH_3COH + C_2H_5OH + H_2O.]$  Aus diesen Reactionen schließt Zorn, daß der Körper weder eine Nitrosoverbindung, noch ein Untersalpetrigsäureäther, sondern eine *Diazoverbindung der Fettsäure* ist und daß ihm die Constitution  $C_2H_5-O-N=N-O-C_2H_5$  zukommen muß.

E. Fischer (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Hydrazinverbindungen* fortgesetzt, *Diäthylhydrazin*,  $(C_2H_5)_2N-NH_2$ , durch Reduction von *Diäthylnitrosamin* mit Zinkstaub und Essigsäure dargestellt und näher untersucht. Durch Destillation der vom Zinkstaub abfiltrirten und mit Kali übersättigten Flüssigkeit wird die freie Base in verdünnter wässeriger Lösung erhalten. Sie ist jedoch noch von *Ammoniak* und *Diäthylamin* begleitet, deren gleichzeitige Bildung bei der Reduction des Nitrosamins nicht zu vermeiden ist :



Zur Entfernung des Ammoniaks wird das Destillat mit Salzsäure neutralisirt und zur Syrupconsistenz eingedampft; der Salmiak scheidet sich alsdann in der Kälte fast vollständig ab und kann von den zerfließlichen Salzen der beiden Basen leicht getrennt werden. Aus dem Filtrat wird durch Zusatz von festem Aetzkali und geglühter Potasche ein Gemenge von Diäthylamin und Diäthylhydrazin als leichtes, fast farbloses Oel gewonnen. Um hieraus die letztere Base abzuscheiden, wird das Gemenge mit einer berechneten Menge Jodäthyl am Rückflusskühler erwärmt, sodann nach Ausfällen des überschüssigen Jodäthyls mit Wasser und Extraction mit Aether die wässerige Lösung mit Kali versetzt und destillirt. Hierbei geht Triäthylamin über, während das nicht flüchtige *Triäthylazoniumjodid*,  $(C_2H_5)_3N.H_2.C_2H_5J$ ,

(1) Ber. 1876, 2206. — (2) JB. f. 1875, 708, 705; f. 1876, 728, 730, 734; f. 1877, 494.

zurückbleibt. Diese Verbindung bildet nach dem Anfüllen des Destillationsrückstandes mit concentrirter Kalilauge ein farbloses Oel, das bald erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann. Sie ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol und krystallisirt in feinen weissen Nadeln; in concentrirten Alkalien ist sie fast unlöslich, mit *Platinchlorid* bildet sie ein schwer lösliches Doppelsalz. Durch Silberoxyd wird sie glatt in das alkalisch reagirende, in Wasser leicht lösliche *Hydroxyd* verwandelt. Letzteres zerfällt in der Wärme in Wasser, *Aethylen* und *Diäthylhydrazin*. Diese Zersetzung erfolgt bereits langsam beim Kochen der verdünnten wässerigen Lösung. Um grössere Mengen der Hydrazinbase darzustellen, dampft man die wässerige Lösung des Hydroxyds im Oelbade ein und läßt die Temperatur des Bades zum Schluß auf 140 bis 150° steigen. Durch Condensation der übergelenden Dämpfe erhält man eine wässerige Lösung des Hydrazins, welche mit Salzsäure eingedampft und schliesslich mit Kali zersetzt wird. Die als farbloses Oel abgeschiedene Base muß zur vollständigen Entwässerung wiederholt über Aetzkali getrocknet und destillirt werden. Die Base bildet eine leicht bewegliche, ammoniakalisch riechende farblose Flüssigkeit, welche leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in concentrirten Alkalien löslich ist und bei 74 bis 78° zu sieden scheint (das von E. Fischer erhaltene Präparat enthielt noch etwas Triäthylamin). Die Salze der Base mit den Mineralsäuren sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; das Hydrochlorat zerfließt an feuchter Luft. Das pikrinsaure Salz ist in Wasser etwas schwieriger löslich und krystallisirt aus der warmen Lösung in feinen gelben Nadeln; beim Kochen der wässerigen Lösung zersetzt es sich unter Stickstoffentwicklung. Durch Einwirkung von cyansaurem Kalium auf die neutralen Salze der Base entsteht ein *Harnstoff* von der Formel  $(C_2H_5)_2N-NH.CO.NH_2$ ; derselbe ist in Wasser leicht löslich, läßt sich aber aus der mit Kali stark übersättigten Lösung mit Aether-extrahiren und krystallisirt in grossen dünnen Tafeln; mit Platinchlorid bildet er ein aus Alkohol in feinen gelben Nadeln krystallisirendes Salz von der Formel  $[(C_2H_5)_2N_2H.$

$\text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2 \cdot \text{PtCl}_6$ . Beim längeren Kochen mit Alkalien zerfällt er in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylhydrazin; salpetrige Säure verwandelt ihn in ein öliges unbeständiges *Nitrosoderivat*. — Von Fehling'scher Lösung wird die Base in der Wärme zersetzt und in Diäthylamin, Stickstoff und Wasser verwandelt:  $[2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2 + \text{O} = 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2]$ . — Versetzt man die kalte wässrige Lösung des Hydrazins (am besten des Rohproducts) allmählich mit gelbem Quecksilberoxyd, bis dieses nicht mehr reducirt wird, so trübt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung eines Oeles, welches beim Umschütteln größtentheils von der porösen Masse der Quecksilberverbindungen aufgenommen wird und letzteren durch Alkohol wieder entzogen werden kann. Aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällt und sodann mit Chlorcalcium getrocknet bildet das so erhaltene *Tetraäthyltetrazon*  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_4$  ein schwachgelbes, in Wasser schwer lösliches Oel, das bei  $-17^\circ$  nicht erstarrt und selbst im luftleeren Raume nicht flüchtig ist; im Capillarrohr auf  $135$  bis  $140^\circ$  erhitzt zersetzt es sich langsam unter Gasentwicklung, in größerer Menge rasch auf höhere Temperatur erwärmt, verpufft es schwach und zerfällt dabei in Stickstoff, Diäthylamin und eine stechend riechende, nicht näher untersuchte Substanz. Von verdünnten Säuren wird es in der Kälte leicht gelöst und durch Alkalien unverändert wieder abgeschieden. — Das *Platindoppelsalz*,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_4]_2\text{PtCl}_6$ , scheidet sich aus nicht zu verdünnter alkoholischer Lösung in goldgelben langen Nadeln ab; von Wasser wird das Salz in der Kälte unverändert gelöst, beim Kochen entweicht die Hälfte des Stickstoffs der Verbindung in Gasform und es wird *Diäthylamin* sowie *Aldehyd* gebildet. Dieselben Producte entstehen neben einer stechend riechenden, nicht näher untersuchten Substanz beim gelinden Erwärmen des Tetrazons mit Mineralsäuren. Fischer leitet für das letztere daher die Formel  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{N} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ab und weist auf die Beziehung zu dem von Zorn entdeckten Diazoäthoxan (vgl. diesen JB. S. 489) hin. — Mit *Quecksilberchlorid* vereinigt sich das Tetraäthyltetrazon zu einer weißen krystallinischen, schwer löslichen Masse von der Formel  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_4\text{HgCl}_2$ ; von

Silbersalzen wird es sehr leicht oxydirt; schüttelt man eine kalte Emulsion (?) der Base mit Silbernitrat, so erfolgt fast momentan Gasentwicklung und Bildung eines Silberspiegels. Von Silberoxyd wird dasselbe erst in der Wärme angegriffen. Mit Jod bildet das Tétrazon eine ölige explosive Verbindung; dieselbe scheidet sich beim Schütteln einer Lösung von Jod in Jodkalium mit kleinen Mengen der Base als dunkelgefärbtes Oel ab, welches schon beim gelinden Erwärmen auf Wasser verpufft. — Salpetrige Säure zersetzt die Hydrazinbase in der Kälte vollkommen in Stickoxydul und *Diäthylamin*; nebenbei entsteht eine geringe Menge von Tetraäthyltétrazon:  $(C_2H_5)_2N-NH_2 + HNO_2 = (C_2H_5)_4N_2 + N_2O + H_2O$ .

W. Ehrhardt und E. Fischer (1) konnten einige Körper aus dem Gemenge von Basen isoliren, welches neben Phenyl-diäthylhydrazoniumbromid (2) bei der Behandlung von 1 Mol. Phenylhydrazin mit 1 Mol. Bromäthyl entsteht. Die Trennungsmethode beruht auf dem verschiedenen Verhalten der substituirten Hydrazine gegen Oxydationsmittel, speciell gegen Quecksilberoxyd. Während die primären Basen hierdurch unter Stickstoffentwicklung vollständige Zersetzung erleiden, liefern die unsymmetrischen secundären indifferente Tétrazonverbindungen, die symmetrischen secundären Azokörper; die tertiären endlich bleiben unverändert. Bei Anwendung dieser Methode auf das Reactionsproduct von Phenylhydrazin und Bromäthyl erhielten Sie folgende Resultate. Durch Lösen des Gemenges der bromwasserstoffs. Salze in Wasser, Ausfällen der Basen mit Alkalien und Extrahiren mit Aether wurde nach dem Entfernen des Aethers ein Product erhalten, aus dem zunächst mit concentrirter Salzsäure der größte Theil des unverändert gebliebenen Phenylhydrazins als festes salzs. Salz ausgeschieden und durch Filtration gewonnen wurde. Aus dem Filtrat wurden nach Zusatz von Alkali und Lösen der abgeschiedenen Basen in Aether zuerst noch die letzten Antheile von Phenylhydrazin durch Be-

(1) Ber 1878, 618. — (2) JB. f. 1876, 782; f. 1877, 495.

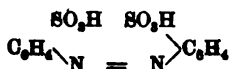
handeln mit gelbem Quecksilberoxyd entfernt, sodann wurde die ätherische Lösung durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure von etwas Anilin, Monoäthylanilin und einer noch nicht näher untersuchten tertiären Hydrazinbase befreit. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein dunkler öliger Rückstand, welcher aus *Diäthyläthyldiphenyltetrazon* (1) und einem nicht erstarrenden öligen Körper bestand. Durch Destillation des letzteren mit Wasserdampf konnte ein hellgelbes, intensiv nach Cyanphenyl riechendes Oel erhalten werden, das zum größten Theil als *Azophenyläthyl*  $C_6H_5N=N \cdot C_2H_5$  sich erwies. Diese Verbindung ist bei gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtig; gegen verdünnte Säuren verhält sie sich indifferent, von concentrirter Salzsäure wird sie in der Kälte leicht und ohne Veränderung gelöst, beim Erhitzen dagegen vollständig zersetzt. Mit Jod verbindet sie sich außerordentlich leicht; versetzt man eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit einer ausreichenden Menge des Azokörpers, so wird dieselbe sofort entfärbt und es scheidet sich eine *Verbindung* beider Substanzen als schweres, dunkles, nicht krystallisirendes Oel ab. Von Fehling'scher Lösung wird dieselbe auch in der Siedehitze nicht verändert, dagegen durch Reductionsmittel, Zinkstaub und Essigsäure, oder Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung glatt in eine Hydrazinbase verwandelt, welcher wahrscheinlich die Formel  $C_6H_5NH \cdot NH \cdot C_2H_5$  zukommt. Letztere destillirt unzersetzt, reducirt Fehling'sche Lösung in gelinder Wärme, bildet sehr leicht lösliche Salze und wird durch Quecksilberoxyd glatt in den Azokörper zurückverwandelt.

Nach R. Schmitt (2) liefert Chlorkalk und salzsaures Anilin Zersetzungsproducte, welche kein *Azobenzol* enthalten. Letzteres kann jedoch in einer Menge erhalten werden, welche ein Drittel des angewandten Anilins ausmacht, wenn man Chlorkalk (der auf 2 Mol. Anilin 4 Atome wirksames Chlor enthält)

(1) Vgl. Dimethyldiphenyltetrazon, JB. f. 1877, 501. — (2) J. pr. Chem. [2] 18, 195.

mit Chloroform zu einem dünnen Brei anrührt und diesem eine Lösung von Anilin in Chloroform unter Umschütteln zuzumischt. Im Ganzen werden von dem Anilin 4 Volume Chloroform genommen. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms wird aus dem braunrothen Rückstand das Azobenzol mit den Wasserdämpfen übergetrieben. — Daneben entsteht zu zwei Drittel des Anilins ein braunschwarzer amorpher Körper, der sich in Alkohol, besonders wenn derselbe salzsäurehaltig ist, leicht mit tiefvioletter Farbe löst.

A. Claus und J. Moser (1) erhielten *m*-Azosulfobenzolsäure (*m*-Azobenzolsulfonsäure,  $\alpha$ -Azobenzolsulfonsäure) :



durch Reduction von Metanitrobenzolsulfonsäure, am besten in Form ihres Barytsalzes, mit Natriumamalgam. Durch Zusatz von Essigsäure zu dem Reactionsproduct scheidet sich nach genügender Concentration der Flüssigkeit der azobenzolsulfonsaure Baryt als gelbes Krystallpulver aus. Die hieraus mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Säure bildet feine glänzende gelbe Nadeln, die leicht in Wasser und Alkohol, nicht löslich in Aether sind. — Durch Destillation der Salze der Azosulfobenzolsäure für sich entsteht neben Azophenylen ein schwefelhaltiger Körper (*Azobenzolsulfhydrat*?), welcher mit Quecksilberchlorid eine in Alkohol lösliche krystallisirende Quecksilberverbindung liefert. Durch Erhitzen der Salze mit Fünffach-Chlorphosphor entsteht ein bei 145° (siehe den folgenden Artikel) schmelzendes *Chlorid*, das aus Aether in prachtvoll glänzenden rothgelben Krystallblättchen anschießt.

Nach H. Limpricht und Mahrenholtz (2) entsteht *m*-Azobenzolsulfonsäure (vgl. den obigen Artikel) durch Behandeln von metanitrobenzolsulfonsaurem Natrium mit Natriumamalgam bis zu reichlicher Wasserstoffentwicklung und Trennung der nach dem Eindampfen der Lösung abgeschiedenen

(1) Ber. 1878, 762. — (2) Ber. 1878, 1046.

Krystalle von kohlensaurem und azobenzolsulfonsaurem Natrium durch Auslesen und Umkrystallisiren. Bequemer ist es jedoch, in einer Schale nitrobenzolsulfonsaures Kalium mit Kalilauge zu mischen und unter Erwärmen und Umrühren Zinkstaub einzutragen, bis sich reichlich Wasserstoff entwickelt. Nach dem Abfiltriren wird möglichst eingedampft und das in gelben Nadeln oder solideren Krystallen anschliessende *Kaliumsals* durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene freie Säure krystallisirt in schwach gelblichen monoklinen, an den Enden mit Pyramiden versehenen Prismen, die ziemlich schwer in Wasser und noch schwerer in Alkohol löslich sind. Ihre Salze sind gelb bis dunkelroth gefärbt. Das *Natriumsalz*  $C_{12}H_8N_2(SO_3Na)_2 + 3\frac{1}{2} H_2O$  bildet schöne monokline, in Wasser leicht lösliche Krystalle, das *Ammoniumsals*  $C_{12}H_8N_2(SO_3NH_4)_2 + 2 H_2O$  grosse dunkelrothe monokline Tafeln. Das *Baryumsalz*  $C_{12}H_8N_2(SO_3)_2Ba + 5 H_2O$  krystallisirt in ziemlich leicht löslichen Tafeln, das *Bleisalz*  $C_{12}H_8N_2(SO_3)_2Pb + 4\frac{1}{2} H_2O$  in ziemlich leicht löslichen kurzen Säulen. Das *Chlorid*  $C_{12}H_8N_2(SO_3Cl)_2$  bildet sich leicht und krystallisirt aus Aether in sehr schönen rubinrothen, bei 166 bis 167° schmelzenden Nadeln (vgl. oben A. Claus und J. Moser). Hieraus entsteht mit Ammoniak das in Wasser und Alkohol ziemlich schwer lösliche, in gelben Nadeln krystallisirende *Amid*  $C_{12}H_8N_2(SO_3NH_2)_2$ , das über 260° schmilzt. — Durch Reductionsmittel wird die Azobenzolsulfonsäure in *Hydrazobenzolsulfonsäure* (1)  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} SO_3H & SO_3H \\ \backslash & / \\ NH & — & NH \end{smallmatrix} C_6H_4$  übergeführt. Es eignet sich hierzu entweder Eisenvitriol oder Zinkstaub in alkalischer Lösung. Einfacher ist es jedoch, das Natriumsalz in wenig Wasser zu lösen und mit Zinnchlorür auf dem Wasserbade zu erwärmen,

(1) Die Darstellungsmethoden und die Eigenschaften der Säure, namentlich auch ihr Verhalten zu salpetriger Säure, scheinen dafür zu sprechen, daß die Verbindung keine Hydrazobenzolsulfonsäure ist, sondern eine hieraus durch molekulare Umlagerung entstandene Diamidodiphenyldisulfonsäure (vgl. auch P. Griess, JB. f. 1870, 749).

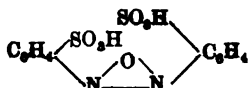
dann den gebildeten Niederschlag mit Soda zu behandeln und das Filtrat davon mit Salzsäure zu versetzen. Die nach einiger Zeit abgeschiedene Hydrazosäure wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die freie Säure krystallisirt in schönen weissen Prismen mit  $3\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O, die schwer in Wasser und noch schwerer in Alkohol löslich sind. Durch Erhitzen mit Zinnchlorür oder Jodwasserstoff wird sie nicht verändert. Wird in die mit Wasser zu einem Brei angerührte Säure salpetrige Säure eingeleitet, so erfolgt Lösung. Bei Zusatz von Alkohol zu derselben werden dann weisse Nadeln abgeschieden, die auf dem Platinblech verknistern und mit Wasser erhitzt reichlich Stickgas entwickeln.

— Das *Kaliumsalz*  $C_{12}H_9(NH)_2(SO_3K)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$  bildet leicht lösliche weisse monokline Prismen, das *Baryumsalz*  $C_{12}H_9(NH)_2(SO_3)_2Ba + 4 H_2O$  leicht lösliche Tafeln, das *Bleisalz*  $C_{12}H_9(NH)_2(SO_3)_2Pb + 4 H_2O$  schwach röthlich gefärbte rhombische Krystalle, die ziemlich schwer löslich in Wasser sind. Ein Chlorür konnte nicht erhalten werden. — Beim Erhitzen mit Wasser auf 200 bis 210° liefert die Hydrazosulfobenzolsäure neben Schwefelsäure eine *Hydrazobenzolmonosulfosäure*  $C_{12}H_9(NH)_2SO_3H + 2\frac{1}{2} H_2O$ , welche aus dem Barytsalz mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt bei dem Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in schwach gelblich gefärbten, in Wasser leicht löslichen Krystallen erhalten werden; aus Alkohol schiefst sie in schönen gelben Nadeln an. Das *Kaliumsalz*  $C_{12}H_9(NH)_2SO_3K + 4 H_2O$  und das *Baryumsalz*  $[C_{12}H_9(NH)_2SO_3]_2Ba + 4 H_2O$  sind leicht lösliche Blätter, das *Bleisalz*  $[C_{12}H_9(NH)_2SO_3]_2Pb + 3 H_2O$  leicht lösliche rothe Nadeln. Das *Chlorür*  $C_{12}H_9(NH)_2SO_3Cl$  krystallisirt aus Aether in gelben, über 240° schmelzenden Blättchen.

H. Limpricht und Brunnemann (1) haben die *m-Azoxylbenzolsulfosäure* (*Metaazoxylsulfobenzolsäure*) :

(1) Ber. 1878, 1044.





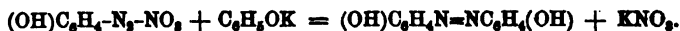
durch Eindampfen von metanitrobenzolsulfosaurem Kalium mit alkoholischem Kali und mehrstündiges Erhitzen des Rückstandes auf 120° im Oelbade erhalten und näher untersucht. Das Product wird in wenig Wasser gelöst und die nach einiger Zeit abgeschiedene krystallinische Masse von azoxybenzolsulfosaurem Kalium durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure abgeschiedene freie Säure bildet kleine gelbe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Nadeln. Ihre Salze sind gelb gefärbt. Mit Zinnchlorür liefert sie die S. 496 beschriebene Hydrazobenzolsulfosäure (meta-). — Das *Kaliumsalz*  $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{N}_2\text{O})(\text{SO}_3\text{K})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  bildet leicht lösliche Nadeln, das *Ammoniumsalz*  $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{N}_2\text{O})(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  gut ausgebildete schief rhombische Säulen. Das *Baryumsalz*  $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{N}_2\text{O})(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in schwer löslichen kleinen rhombischen Prismen, das *Calciumsalz*  $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{N}_2\text{O})(\text{SO}_3)_2\text{Ca} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und das *Bleisalz*  $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{N}_2\text{O})(\text{SO}_3)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$  in ziemlich schwer löslichen Nadeln. — Das leicht entstehende *Chlorür*  $\text{C}_{12}\text{H}_9(\text{N}_2\text{O})(\text{SO}_3\text{Cl})_2$  wird aus Toluol in gelbrothen, schiefrhombischen, bei 138° schmelzenden Säulen erhalten.

P. Weselsky und R. Benedikt (1) fanden, dass bei der Einwirkung von *schmelzendem Atzkali auf o- und p-Nitrophenol* die entsprechenden *Azophenole* (2) gebildet werden. Mit *m-Nitrophenol* (3) gelang diese Reaction nicht. — Zur Darstellung des *o-Azophenols* werden 5 g des Nitrophenols in

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 778; Ber. 1876, 898. — (2) Jäger, JB. f. 1875, 699. — (3) Zur Darstellung desselben lösen Sie 1 Mol. Nitränilin in 1 Mol. stark verdünnter Schwefelsäure, kühlen ab, versetzen mit 1 Mol. Kaliumnitrit in wässriger Lösung, säuern mit Schwefelsäure an und kochen. Nach dem Erkalten wird von einem Harz abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgezogen. Die Ausbeute beträgt 80 Proc. vom Nitränilin. Vgl. A. Bantlin, Nitrophenol in diesem Bericht.

die 4 bis 5 fache Menge mit wenig Wasser geschmolzenen Aetzkalis eingetragen und so lange erhitzt, bis die anfangs von Ortho-nitrophenolkalium roth gefärbte Masse dunkelgrün und metallglänzend geworden ist und unter Ammoniakentwicklung stark zu schäumen beginnt. Der Schaum sinkt rasch ein und es hinterbleibt eine dunkelrothe Schmelze, die in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt wird. Die sich hierbei abscheidenden gelbbraunen Flocken werden durch Auswaschen mit Wasser von unzersetztem Nitrophenol befreit, getrocknet, zerrieben und mit siedendem Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt reines Azophenol zurück, welches noch durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Das Orthoazophenol ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (in circa 300 Thl.), leichter in kochendem, reichlich in Aether löslich und krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien goldglänzenden Blättchen, die bei  $171^{\circ}$  schmelzen und unzersetzt flüchtig sind. Es sublimirt in rothgelben Nadeln. Von Alkalien wird es mit rothgelber Farbe gelöst und von Säuren wieder unverändert abgeschieden. — Das *Bleisalz* ( $C_{12}H_8N_2O_2Pb$ ) fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Bleizucker und Orthoazophenol als rother Niederschlag heraus; es ist wasserfrei. — Das *Baryumsalz* wird durch Zusatz titrirter Aetzbarytlösungen zu alkoholischen Azophenollösungen dargestellt. Nach einiger Zeit krystallisirt es in prächtigen rothen, wavellitartig vereinigten Nadeln heraus. Es verliert sein Krystallwasser bei  $100^{\circ}$  und wird dabei schön braun. — *Tetrabrom-o-azophenol* wird wie das entsprechende Brompara-azophenol (siehe unten) durch Behandeln des Orthoazophenols in ätherischer Lösung mit einem Ueberschuß von Brom erhalten und bildet dunkelgelbe metallisch glänzende Nadeln. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird es rothviolett. — Das *p-Azophenol* entsteht, wenn Paranitrophenol (in Portionen zu 5 bis 10 g) in die fünffache, mit etwas Wasser geschmolzene Menge Aetzkali eingetragen und so lange erhitzt wird, bis das Schäumen aufgehört hat und die Schmelze schön braunviolett geworden ist. Beim Absättigen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet

sich rohes Paraazophenol in Form eines gelben Schaumes ab. Dieses wird nun gesammelt, getrocknet und in Aether gelöst, hierauf von erheblichen Mengen schleimiger und kohliger Substanzen abfiltrirt und der Aether wieder abgetrieben. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Paraazophenol in Form gebogener Nadeln oder compacter Körner von rothbrauner Farbe und meist stahlblauem Reflexe. Die Ausbeute beträgt 30 Proc. der berechneten. Um es zu reinigen wird es in verdünnter Kalilauge gelöst, durch Kohlensäure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Weselsky und Benedikt geben ferner eine zweite Darstellungsmethode für das Paraazophenol an aus *salpeters. p-Diazophenol* (1) und *Phenolkalium* :



Zur Darstellung werden je 10 g *salpeters. Diazophenol* in 200 ccm Wasser, ferner 7,22 g *Phenolkalium* in 100 ccm Wasser gelöst und sodann zusammengegossen. Die Flüssigkeit färbt sich schnell dunkelroth und beginnt ein Harz abzuscheiden. Nach 24 Stunden filtrirt man davon ab und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure. Es entsteht ein reichlicher dunkelrother krystallinischer Niederschlag, den man mit kaltem Wasser wäscht und hierauf mit verdünnter Sodalösung schüttelt. Diese bindet einen Theil der Verunreinigungen, nicht aber das Paraazophenol, welches ungelöst bleibt und am besten mit Aether ausgeschüttelt wird. Aus der alkalischen Flüssigkeit kann durch Ansäuern mit Schwefelsäure ein rother, schön grün glänzender, nicht näher untersuchter Körper abgeschieden werden. Die ätherische Schicht enthält das Azophenol, welches nach dem Verjagen des Aethers durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und endlich mit Thierkohle entfärbt wird. Das Paraazophenol ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und krystallisirt in schön hellbraunen, glänzenden Krystallen ohne metallischen

(1) Aus *salpeters. Diazobenzol* und *Phenolkalium* entsteht nach Kekulé und Hidegh (JB. f. 1870, 778) *Paraoxyazobenzol*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N}_{[\text{J}]}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_{[\text{J}]}$

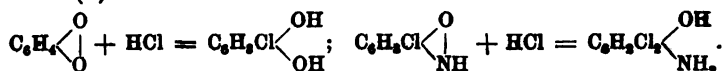
Reflex. Das Krystallsystem ist nach Ditscheiner triklin, beobachtete Flächen a, b, c, d. Beobachtete Winkel der Flächennormalen :  $ac = 107^{\circ}20'$ ;  $ac' = 72^{\circ}50'$ , berechnet  $72^{\circ}40'$ ;  $ab = 63^{\circ}15'$ ;  $ad = 100^{\circ}13'$ ,  $cd = 95^{\circ}2'$ . Die Krystallflächen sind gut spiegelnd mit Ausnahme von b, welche nur bei wenigen Krystallen und sehr schmal auftritt. Das Paraazophenol schmilzt bei circa  $204^{\circ}$  und beginnt schon bei dieser Temperatur sich unter starkem Aufblähen zu zersetzen. Bei weiterem Erhitzen entsteht ein weißes krystallinisches Sublimat. — Die Verbindungen des Paraazophenols mit Alkalien sind in Wasser und Alkohol mit prächtiger Orangefarbe löslich. Ihre Abscheidung aus solchen Lösungen ist bis jetzt nicht gelungen. — Das *Baryumsalz*  $C_{12}H_8N_2O_2Ba + 4H_2O$  wird durch Vermischen einer alkoholischen Lösung des Azophenols mit der entsprechenden Menge Aetzbaryt in wässriger Lösung in Form gelber Krystallkörner erhalten, die bei  $100^{\circ}$  ihr Wasser verlieren und dunkelroth werden. In ähnlicher Art kann das *Bleisalz* dargestellt werden. — *Tetrabrom-p-azophenol*  $C_{12}H_6Br_4N_2O_2$  entsteht beim Behandeln von Azophenol in der 60fachen Menge Aether mit einem Ueberschuß von Brom als ein körniges Product und wird aus Benzol in goldgelben Nadeln erhalten. In Kalilauge ist es nicht unzersetzt löslich; erhitzt man es mit einem Ueberschusse von Kalihydrat und einigen Tropfen Wasser, so entsteht eine blaue Schmelze, die sich an der Luft zunächst violett, dann roth färbt.

R. Hirsch (1) nimmt an, daß dem von Schmitt und Bennewitz (2) aus Paraamidophenol und Chlorkalk dargestellten und *Dichlorazophenol* genannten Körper diese Constitution nicht zukommt, sondern daß derselbe ein *Chlorchinonimid*



obige Substanz mit concentrirter Salzsäure in salzs. *Dichlor-*

*amidophenol* (kleine farblose sternförmige Krystalle, die leicht in Alkohol und Aether, Säuren und Alkalien, schwer löslich in Wasser sind, theilweise unzersetzt sublimiren, aber beim Erwärmen gegen  $140^{\circ}$  Zersetzung erleiden) verwandelt wird, sich also analog dem Chinon verhält, welches hierbei Monochlorhydrochinon (1) liefert :



Beim Versetzen der concentrirten Lösung des salzs. Dichloramidophenols mit Schwefelsäure, oder beim Schütteln der ätherischen Lösung der durch Essigsäure aus dem Natriumsalz in Freiheit gesetzten Base mit Schwefelsäure entsteht das in kleinen farblosen Nadeln krystallisirende *schwefels. Dichloramidophenol*. Letzteres liefert mit salpetriger Säure in Alkohol eine aus diesem in kleinen braunen Nadeln krystallisirende Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Alkohol ein *Dichlorphenol* giebt, welches unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol ist und aus verdünntem Alkohol in langen dünnen biegsamen, bei  $54$  bis  $55^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt, welche mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind.

R. Schmitt und R. Moehlau (2) fanden, daß bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf *p-Nitrophenetol* nur sehr wenig *p-Azophenetol* (3) gebildet wird, während zum größten Theil *p-Amidophenetol* entsteht. Aus *o-Nitrophenetol* wird nach derselben Methode nur *o-Amidophenetol* erhalten. — Sie konnten jedoch die Azoverbindungen leicht durch Reduction in alkoholischer Lösung mit 5 procentigem Natriumamalgam darstellen. — Beim Eintragen der nöthigen Menge Natriumamalgam in eine alkoholische Lösung von Paranitrophenol tritt starke Erwärmung und Braunfärbung der Lösung ein. Das gebildete *p-Azophenetol* (4) krystallisirt beim Erkalten theilweise aus,

(1) Wöhler, Berzelius' Jahresber. — (2) J. pr. Chem. [2] 18, 198. —

(3) JB. f. 1877, 508. — (4) Eine Azoxyverbindung konnte hierbei nicht erhalten werden.

wird vollständig durch Wasser ausgefällt und durch Behandeln mit Salzsäure von geringen Mengen Paramidophenetol befreit. Es ist schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Aether und Chloroform löslich und krystallisirt aus ersterem Lösungsmittel in goldgelbem, bei 160° schmelzenden Blättchen, welche nicht ohne Zersetzung destilliren. Durch Reductionsmittel wird es in Paramidophenetol übergeführt. — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von 1 Thl. *o*-Nitrophenetol in 7 Thl. Alkohol entsteht *o*-Azoxyphenetol und *o*-Azophenetol, ersteres in größerer Menge, wenn die Reaction unter Abkühlung mit Eiswasser verläuft, letzteres der Hauptsache nach, wenn nicht gekühlt wird. Durch Behandeln des durch Wasser ausgefallenen Gemenges mit kalter concentrirter Salzsäure, in der nur die Azoverbindung löslich ist, und Filtration können beide Substanzen getrennt werden. — Das *o*-Azoxyphenetol ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol oder Aether, nicht in Wasser und concentrirter Salzsäure löslich; von stark rauchender Salzsäure wird es jedoch in geringer Menge aufgenommen. In kochendem Wasser schmilzt es zu einem gelblichen Oel, das mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Es krystallisirt in farblosen, wohl ausgebildeten rhombischen Tafeln, die bei 102° schmelzen und bei 83° erstarren. — Das *o*-Azophenetol (1) ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in kalter concentrirter Salzsäure mit tiefrother Farbe, in Alkohol und Aether und zwar in den letzten beiden Lösungsmitteln leichter als die Azoxyverbindung. Aus Alkohol krystallisirt es in langen granat-rothen Prismen, welche bei 131° schmelzen und bei 240° unter theilweiser Zersetzung zu sieden beginnen. In kochendem Wasser schmilzt es, läßt sich aber nicht mit den Wasserdämpfen destilliren. — In heißer alkoholischer Lösung wird das Orthoazophenetol durch Schwefelammonium in *o*-Hydrazophenetol übergeführt. Letzteres scheidet sich beim Erkalten schon theilweise in rein weißen Nadeln ab, vollständig wird es durch aus-

(1) Vgl. E. Hepp, JB. f. 1877, 508.

gekochtes Wasser abgeschieden, dann rasch abfiltrirt und getrocknet. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und krystallisirt in farblosen, bei 89° schmelzenden Nadeln, welche in alkoholischer Lösung oder in feuchtem Zustande an der Luft theilweise in die Azoverbindung übergeführt werden. Von concentrirter Salzsäure wird es sofort unter starker Erwärmung gelöst, die Lösung erstarrt aber momentan wieder zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei, welcher aus dem in Wasser leicht löslichen salzsauren Salze einer Base besteht, die jedenfalls *o-Diamidodiphenetol*  $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{H}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$  ist.

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp (1), welche Ihre (2) Untersuchungen über die Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen vermittelst Kaliumpermanganat fortsetzten, fanden, daß bei der Behandlung von *o-Toluidin* 30 Proc. des bei 55° schmelzenden *o-Azotoluols* erhalten wurden. Dasselbe ist so gut wie unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform und krystallisirt aus Aether in schön rothen, wohlausgebildeten Prismen. Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig, von Natronlauge wird es beim Kochen nicht angegriffen, dagegen löst es sich in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher Lösung es durch Wasser anscheinend unverändert wieder gefällt werden kann. — *p-Toluidin* lieferte unter den obigen Bedingungen etwa 30 Proc. *p-Azotoluol*. — Beide Azoverbindungen wurden bei weiterer Behandlung mit übermangans. Kalium und Aetzkali nicht verändert.

A. Goldschmidt (3) hat das schon von J. Barsilowsky (4) dargestellte *m-Azotoluol* neben Metatoluidin auch durch Destillation des aus Metanitrotoluol und alkoholischem Kali erhaltenen Reactionsproductes gewonnen. Nach Ihm krystallisirt es in großen rothen, bei 51° schmelzenden Tafeln,

(1) Ber. 1878, 1202. — (2) JB. f. 1877, 325. — (3) Ber. 1878, 1625. — (4) JB. f. 1877, 504.

die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, zerfließlich in Aether sind. Mit alkoholischem Schwefelammonium liefert es das gegen Luft sehr empfindliche *m-Hydrazotoluol*  $C_7H_7NH-NHC_7H_7$ , welches in einer Lösung von verdünntem Alkohol bei Zusatz von Schwefelsäure in das *schwefels. m-Tolidin*  $[C_6H_5(CH_3)NH_2]_2H_2SO_4$  übergeht, das leicht in Wasser, nicht löslich in Alkohol ist und in atlasglänzenden Blättchen krystallisirt. Das mit Ammoniak hieraus abgeschiedene *m-Tolidin*  $C_6H_5(CH_3)NH_2$  ist ein in der Kälte erstarrendes Oel, das mit Salzsäure und Salpetersäure Salze liefert und von Eisenchlorid blau gefärbt wird.

Nach J. Barsylowsky (1), welcher zu der obigen Mittheilung eine Bemerkung macht, ist das *m-Hydrazotoluol* nicht krystallinisch, das *m-Tolidin* bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. — Derselbe erhielt bei der Oxydation von *Metatolidin* mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali eine krystallinische, bei  $219^\circ$  schmelzende und in schönen hellgelben Nadeln sublimirende, Stickstoff enthaltende Verbindung, welche von concentrirter Schwefelsäure gelöst, von heißer concentrirter Kalilauge nicht zersetzt wird. *o-Tolidin* lieferte unter denselben Oxydationsbedingungen Producte, die nicht zum Krystallisiren zu bringen waren.

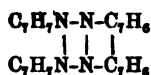
R. Schmitt (2) beobachtete, daß *p-Tolidin* bei der Behandlung mit Chlorkalk in Gegenwart von Chloroform eine reichliche Ausbente an *p-Azotoluol* lieferte, so daß diese Methode zur Darstellung geeignet erscheint. — *o-Amidophenol* lieferte keine Azoverbindung (3), sondern einen braunen amorphen Körper.

J. Barsylowsky (4) hat Seine (5) Untersuchungen über den neben *p-Azotoluol* bei der Oxydation von Paratolidin mit übermangansaurem Kalium entstehenden, bei  $244$  bis  $245^\circ$  schmelzenden Körper fortgesetzt und ist der Ansicht, daß ihm die

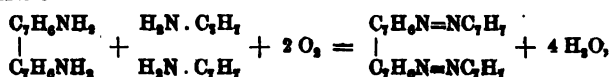
(1) Ber. 1878, 2155. — (2) J. pr. Chem. [2] 119, 196 u. 198. — (3) Vgl. JB. f. 1878, 726; siehe auch R. Hirsch in diesem JB. S. 501. — (4) Ber. 1878, 2158 (Corresp.). — (5) JB. f. 1878, 726; f. 1875, 708; f. 1877, 504.



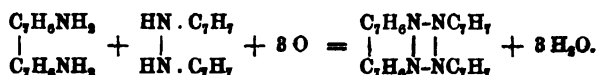
Zusammensetzung  $C_{28}H_{26}N_4$  zukommt. Seine Structur wäre durch die Formel  $C_7H_7N=NC_7H_6 \cdot C_7H_6N=NC_7H_7$ , oder :



auszudrücken. Den Proceß der Entstehung dieser Verbindung bei der Oxydation des Paratoluidins interpretirt Er in folgender Weise. Aus zwei Molekülen des Toluidins entsteht zuerst Hydrazotoluol  $C_7H_7NH-NHC_7H_7$ , ein Theil desselben wird weiter zu Parazotoluol oxyirt, ein anderer wandelt sich in das isomere Toluidin  $NH_2C_7H_6-C_7H_6NH_2$  um; ein Molekül der letzteren Verbindung vereinigt sich alsdann bei der Oxydation entweder mit zwei Molekülen des Toluidins, wie nachstehende Gleichung versinnlicht :



oder mit einem Molekül Hydrazotoluol :



Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf die bei 244 bis 245° schmelzende Verbindung erhielt Er nur harzartige Producte. — Die aus ihr dargestellte *Hydrazoverbindung* wird von Säuren aufgelöst und aus den sauren Lösungen durch Alkalien unverändert ausgefällt. In alkoholischer Lösung liefert sie mit Säuren salzartige Niederschläge, von denen die mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure nicht in reinem krystallinischem Zustande dargestellt werden konnten; beständiger sind die Verbindungen mit organischen Säuren und am charakteristischsten die *oxalsäure*  $C_{28}H_{26}N_4 \cdot C_2H_2O_4 + H_2O$  oder  $(C_{14}H_{13}N_2)_2 \cdot C_2H_2O_4 + H_2O$ . Sie ist krystallinisch, wenig in Wasser, gut in Alkohol, besonders beim Erwärmen, löslich, zersetzt sich aber beim Erwärmen im Luftbade schon unter 100° und giebt sogar an Wasser einen Theil der Säure ab. — Mit Jodmethyl oder Jodäthyl liefert die Hydrazoverbindung nur harzartige Producte, mit *Acetylchlorid* einen krystallinischen

Körper, der entweder die Zusammensetzung  $C_{14}H_{14}N_2(C_2H_5O)_2$  oder  $C_{28}H_{26}N_4(C_2H_5O)_4$  hat.

Nach E. Buckney (1) entsteht durch allmähliches Versetzen einer concentrirten Lösung von Nitroparatoluidin (2) in absolutem Alkohol mit ganz kleinen Stücken Natriumamalgam (50 g Substanz in  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Tagen reducirt) ein dicker Brei, der wesentlich aus *Azoxytoluidin*  $\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ C_6H_5-N-N-C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$  besteht.

Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus vielem Wasser in reiner Form erhalten. In diesem Zustande bildet es kleine gelbe, bei  $148^\circ$  schmelzende Nadeln, die schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol löslich sind. Mit concentrirter Salzsäure liefert die Base direct ein in Wasser schwer lösliches gelbbraunes *Chlorhydrat*  $C_{14}H_{16}N_4O \cdot 2HCl$ , aus dessen wässeriger Lösung Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz  $C_{14}H_{16}N_4O \cdot 2HCl + PtCl_4$  ausfällt. — Das Azoxytoluidin wird bei längerem Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in ein Gemenge von Azotoluidin und Hydrazotoluidin übergeführt, welche durch ihr verschiedenes Lösungsvermögen in Alkohol leicht getrennt werden können. — Das in Alkohol leicht lösliche *Azotoluidin*  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_6H_5-N=N-C_6H_5 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$ , durch

Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser gewonnen, bildet rothe Nadeln, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind und bei  $159^\circ$  schmelzen. — Das *Hydrazotoluidin*  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$  krystallisirt in kleinen farblosen rhombischen, bei  $180^\circ$  schmelzenden Tafeln, die fast unlöslich in Wasser, Aether und kaltem, schwer in heissem Alkohol löslich sind und leicht in alkoholischer Lösung (schon beim Erwärmen an der Luft) zu Azotoluidin oxydirt werden.

H. Limpricht und Palis (3) erhielten aus Paranitro-orthosulfotoluolsäure bei der Behandlung mit Zinkstaub und

(1) Ber. 1878, 1451. — (2) JB. f. 1850, 492. — (3) Ber. 1878, 1049.

Kalilauge oder mit Natriumamalgam eine *Azotoluolsulfosäure* welche in kleinen gelblichen Prismen anschießt und gut krystallisirende Salze bildet. Das *Kalium-* und das *Natriumsalz*, sowie die ziemlich schwer löslichen *Baryum-* und *Bleisalze* enthalten je 4 Mol. Krystallwasser. — Mit Zinnchlorür liefert sie eine in weissen, schwer löslichen Blättchen krystallisirende *Hydrazotoluolsulfosäure*, welche gut krystallisirende Salze bildet.

A. Claus und Fr. Mallmann (1) bemerkten, daß bei der Darstellung der *o-Azobenzoesäure* (2) aus orthonitrobenzoesäurem Kalium mit Natriumamalgam und nachheriges Behandeln mit Säuren je nach der Concentration der Lösung und der Temperatur verschieden gefärbte Verbindungen entstehen, welche wohl von der Bildung und Zersetzung der Orthohydrazobenzoesäure (3) stammen.

W. Stadel und Kleinschmidt (4) haben an dem *Isoindol* (5) einen interessanten Fall von Pleochroismus beobachtet. Dasselbe krystallisirt in Säulen mit gerader Endfläche, die dem rhombischen System angehören. Der stumpfe Säulenwinkel beträgt 107°. Bei durchfallendem Licht gedreht erscheinen die Krystalle der Reihe nach grün, gelb, roth, blau und indigofarben. Außerdem bildet das Isoindol noch gelbe mikroskopische Nadeln, blaue Nadeln und grüngelbe Blättchen, welche Formen sich durch verschiedene Lösungsmittel in einander verwandeln lassen. Es verwandeln sich z. B. die aus Eisessig anschießenden grünen Blättchen durch Umkrystallisiren aus Alkohol in die blauen Nadeln.

A. Baeyer (6) ist die Synthese des *Oxindols* aus *Amidophenyllessigsäure* geglückt. Zur Darstellung der dazu erforderlichen *Nitrophenyllessigsäure* (*Nitro- $\alpha$ -toluylsäure*) trägt man Phenyllessigsäure in auf dem Wasserbade erwärmte rauchende Salpetersäure ein, reducirt danach das erhaltene Gemenge iso-

(1) Ber. 1878, 760. — (2) JB. f. 1877, 508. — (3) Analoge Substanzen entstehen neben Diamidodiphensäure, wenn man Metaazobenzoesäure mit Zinn und Salzsäure behandelt. G. S. — (4) Ber. 1878, 1744. — (5) JB. f. 1877, 681. — (6) Ber. 1878, 582.

merer Nitrosäuren durch Zinn und Salzsäure, entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff, engt das Filtrat ein, neutralisirt mit Marmor und kocht mit ausgefälltem kohlensaurem Baryum kurze Zeit. Hierbei verwandeln sich die isomeren Amidosäuren in die Baryumsalze, mit Ausnahme der o-Amidophenylessigsäure, welche als *Anhydrid*, d. h. Oxindol in Lösung ist. Dieses kann aus dem Gemenge durch Aether ausgezogen werden. Es verhält sich dem Indigooxindol gegenüber völlig identisch und dem Obigen zufolge ist seine *Constitution* daher  $C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$

Derselbe (1) hat die Synthese des *Isatins* und des *Indigblaus* bewirkt vermittelt des *Nitrosooxindols* (2), welches zu dem Ende zunächst in Amidooxindol und sodann durch Eisenchlorid, Kupferchlorid oder auch salpetrige Säure in Isatin übergeführt wurde. Dieses hat hiernach die Formel  $C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{COCO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$

Erwärmt man dasselbe mit Phosphorpentachlorid, so bildet sich eine Masse, aus welcher Wasser einen Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{COCOCl} \\ \text{N} \end{smallmatrix}$  abscheidet, der durch Reductionsmittel in *Indigblau* übergeht. Diese Reductionsmittel sind namentlich Schwefelammonium und sodann Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung (unter Aufkochen).

Nach einer Dampfdichtebestimmung von Sommaruga (3) im Sinne der Habermann'schen Modification (4), bei der Temperatur des siedenden Schwefels ausgeführt, kommt indess dem *Indigo* die Molekulargröße  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  und somit dem *Isatin* die wahrscheinliche  $C_{16}H_{10}N_2O_4$  zu.

W. Suida (5) erhielt vom *Isatin* ausgehend das *Oxindol* (6) durch Reduction. Zu dem Ende hat man zunächst das Isatin mittelst Essigsäureanhydrid (der doppelten Menge und Kochen

(1) Ber. 1878, 1228, 1296. — (2) JB. f. 1866, 642. — (3) Ber. 1878, 1455. — (4) JB. f. 1877, 47. — (5) Ber. 1878, 584. — (6) Vgl. S. 508.

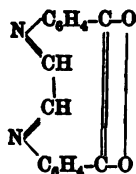
während drei bis vier Stunden damit am Rückflusskühler) in *Acetylisatin* überzuführen, welch letzterem Suida die Formel  $C_{10}H_7NO_3$  beilegt. Es bildet gelbe prismatische, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt  $141^\circ$ . Dieser Körper löst sich in verdünnter kalter Natronlauge zu *Acetylisatinsäure*  $C_{10}H_5O_4N$  auf, welches nach dem sofortigen Abscheiden mittelst Schwefelsäure aus der alkalischen Lösung durch Umkrystallisiren aus Alkohol in bei  $160^\circ$  schmelzenden Nadeln gewonnen werden kann, die in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leichter löslich sind. Durch (dreiprocentiges) Natriumamalgam in essigsaurer, fortwährend sauer zu erhaltender Lösung erhält man nun aus der Acetylisatinsäure eine Säure von der Formel  $C_{10}H_{11}NO_4[CH(OH).COOH.C_6H_4.NH(C_2H_5O)]$ , welche aus dem schwerlöslichen Bleisalz (durch Versetzen der eingedampften und wieder mit wenig Wasser aufgenommenen Masse mit Bleiacetat) gereinigt, bei  $142^\circ$  schmelzende, in Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig leicht, in Aether schwer, in Ligroin nicht lösliche Nadeln bildet. Diese Verbindung (*Acetylhydrindinsäure*) geht durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor oder Natriumamalgam in Oxindol über, dessen von Suida dargestelltes *Acetyl-derivat* in leicht sublimirbaren, bei  $130^\circ$  schmelzenden Nadeln erhalten werden kann.

E. v. Sommaruga (1) theilt Weiteres (2) über Ammoniakderivate des Isatins mit. — *Schwefelsaures Isatindiamid*  $C_{16}H_{12}N_4O_2$ ,  $H_2SO_4$ , durch Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, erscheint in hellgelben kleinen Nadeln; *chromsaures Isatindiamid*  $C_{16}H_{12}N_4O_2$ ,  $H_2CrO_4$  bildet sich durch Wechsellersetzung aus dem Sulfat; es zeigt glänzende orangerothe mikroskopische Nadeln. — Durch Natriumamalgam (dreiprocentiges) geht das Isatindiamidsulfat beim Erwärmen unter Ammoniakentbindung in *Dihydromonoamidoisatin*  $C_{16}H_{18}N_2O_2$  über,

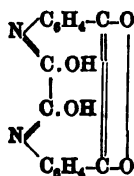
(1) Ann. Chem. **1884**, 85; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **77**, 619; Ber. 1878, 1082. — (2) JB. f. 1877, 519; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76**, 308.

welches nach dem Zersetzen der Natriumverbindung durch Schwefelsäure aus Alkohol in bei  $213^{\circ}$  schmelzenden farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt, die in Wasser und Aether kaum löslich sind. Das in heißem Wasser leicht lösliche *Natriumsalz*  $C_{16}H_{12}NaN_4O_3$  bildet farblose lange Krystallnadeln. Das *Kaliumsalz*  $C_{16}H_{12}KN_4O_3$  entsteht durch Einwirkung von Kalilauge vom spec. Gewicht 1,27, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt wird, während 12 Stunden unter Druck auf das Natriumsalz bei  $100^{\circ}$ ; es zeigt breite silberglänzende, in heißem Wasser leicht lösliche Nadeln. — Zinn und Salzsäure greifen das Isatindiamid nicht an; verwendet man das Sulfat, so wird dieses in das Chlorhydrat verwandelt. Auch Zink und Schwefelsäure sind ohne Einwirkung auf das Diamid. — Das *Oxydiimidodiamidoisatin* bildet mit verdünnten Säuren folgende Salze. Das *Nitrat*  $C_{16}H_{14}N_6O_5$ ,  $HNO_3$  zeigt schlecht ausgeprägte kleine, in heißem Wasser reichlich mit blauer Fluorescenz lösliche Nadeln; das *Sulfat*  $C_{16}H_{14}N_6O_5$ ,  $H_2SO_4$  schießt aus der heißen wässerigen Lösung in farblosen, oben wie unten durch eine basische Endfläche begrenzten geraden Prismen an, die wie das Nitrat fluoresciren, aber weniger als dieses in Wasser löslich sind. — Löst man bei Gegenwart von Schwefelsäure in wässriger Lösung salpetrigsaures Kalium auf Oxydiimidodiamidoisatin wirken, so erhält man wahrscheinlich ein *Nitrosoderivat*, das seiner leichten Zersetzlichkeit wegen indeß bis dahin nicht rein erhalten werden konnte. — Durch (dreiprocentiges) Natriumamalgam beim Kochen am Rückflusskühler wird das Oxydiimidodiamidoisatin unter Ammoniakentwicklung in einen Körper der Formel  $C_{16}H_{16}N_4O_2 = C_{16}H_{16}N_2(OH)_2(NH_2)_2$ , *Diamidohydrindinsäure*, verwandelt. Letztere wird aus dem Rohproduct durch Umkrystallisiren mittelst heißen Wassers, in welchem sie leicht löslich ist, rein gewonnen. Sie bildet Körner vom Schmelzpunkt  $215$  bis  $217^{\circ}$ ; durch Oxydation mit Chromsäuremischung geht sie in eine Säure der Formel  $C_{16}H_{12}N_4O_4$  (*Diimidohydrindincarbonsäure*) über, welche aus vielem heißem Wasser umkrystallisirt in farblosen glänzenden Nadeln erscheint, die bei  $300^{\circ}$  noch nicht schmelzen und auch, wie es scheint

nicht ohne Zersetzung, sublimiren. — *Desoxyimidoisatin* erleidet durch Kochen mit (dreiprocentigem) Natriumamalgam eine Umwandlung in eine Verbindung  $C_{16}H_{13}N_2O_3$  (*Oxyamidohydroisatin*), welche *isomer* mit dem oben beschriebenen *Dihydromonoamidoisatin* ist. Sie scheidet sich aus dem filtrirten und mit Schwefelsäure vorsichtig zur Neutralität versetzten Lösung des Reactionsproducts in amorphen Flocken aus, die in derselben Form durch Auflösen in Alkohol und Verdunsten oder Wiederausfällen durch Wasser erhalten werden. Sie sind gelb gefärbt, werden durch Reiben stark elektrisch und erleiden bei 187 bis 190°, ohne zu schmelzen, Zersetzung. Dasselbe Oxyamidohydroisatin entsteht durch Einwirkung von Wasser oder auch Kalilauge von 1,27 spec. Gewicht mit Wasser bei 100° unter Druck (während 12 Stunden) auf das Desoxyimidoisatin. — Den obigen und früher (1) mitgetheilten Thatsachen zufolge stellt daher Sommaruga im Gegensatz zu Baeyer und Suida (siehe S. 508 und 509) für den *Indigo* die Constitutionformel :



und das Isatin :



auf.

(1) JB. f. 1877, 512.

## Alkohole der Fettreihe.

S. Pagliani (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Bildung von *Alkoholen* als Nebenproducten bei der Darstellung von Aldehyden nach der Methode von Piria ausführlicher mitgetheilt.

L. Rabuteau (3) giebt eine Zusammenstellung der im *Kartoffelfuselöl* vorkommenden Alkohole mit Angabe ihrer Siedepunkte und der Quantität in einem Liter.

|                                                           | Siedepunkt   | Quantität in einem Liter Oel<br>ccm |
|-----------------------------------------------------------|--------------|-------------------------------------|
| <i>Isopropylalkohol</i> . . . . .                         | 85°          | 150                                 |
| <i>Propylalkohol</i> . . . . .                            | 97°          | 30                                  |
| <i>Isobutylalkohol</i> . . . . .                          | 109°         | 50                                  |
| <i>Normaler Butylalkohol</i> . . . . .                    | 116,9°       | 65                                  |
| <i>Methylpropylcarbinol</i> . . . . .                     | 120°         | 60                                  |
| <i>Gährungsamylalkohol</i> . . . . .                      | 128 bis 132° | 275                                 |
| Ueber 132° siedende Producte mit<br>Amylalkohol . . . . . |              | 170                                 |
| Wasser . . . . .                                          |              | 125                                 |
| Aldehyd, Essigsäureäther, Aethyl-<br>alkohol . . . . .    |              | 75                                  |
|                                                           |              | <hr/> 1000.                         |

Auch *Trimethylcarbinol* scheint im Fuselöl vorzukommen.

N. Menschutkin (4) hat Seine (5) ausgedehnten Versuche über die *Schnelligkeit und Grenze der Esterbildung* mit Rücksicht auf die Isomerien der Alkohole und Säuren fortgesetzt. Zunächst theilt Er mit, daß Seine früher angeführten Resultate systematische Fehler enthalten, die theils in der Methode, theils in der Beschaffenheit der Glasröhrchen, in denen die Erhitzung vorgenommen wurde, lagen. Indem im Uebrigen in Betreff der Ausführung der Versuche auf die Originalabhandlungen verwiesen wird, soll hier nur angeführt werden, daß Menschutkin jetzt den Verlust an Säure in Rechnung ge-

(1) Gazz. chim. ital. 3, 1. — (2) JB. f. 1877, 608. — (3) Compt. rend. 87, 500. — (4) Ber. 1878, 1507, 2117, 2148; J. der russ. chem. Ges. 10, 316; 11, 272. — (5) JB. f. 1877, 821; vgl. auch Berthelot, Ann. chim. phys. [5] 14, 487; [5] 15, 220.



zogen hat, der durch Zersetzung des Glases eintritt und daß Er das Bestimmen der unveränderten Säure durch Titrirung in alkoholischer Lösung mit Rosolsäure als Indicator statt wie früher in wässriger Lösung mit Lackmus vornimmt, weil letztere Methode nur gute Zahlen liefert, wenn der betreffende Alkohol und Aether in Wasser löslich sind. Die erwähnten Fehler sind jedoch auf die aus den Resultaten abgeleiteten, schon früher zusammengestellten Schlüsse im Großen und Ganzen ohne Einfluß geblieben. Daher sind in der folgenden Tabelle nur die neuen Werthe für die Anfangsgeschwindigkeiten und Grenzen der Esterbildung primärer und secundärer mit Inbegriff der neu hinzugekommenen zusammengestellt. Es wird noch besonders hervorgehoben, daß die primären normalen Alkohole eine gleiche absolute Anfangsgeschwindigkeit zeigen; in der ersten Stunde werden etwa 47 Proc. Säure ätherificirt. Die Anfangsgeschwindigkeit ist die höchste unter allen Alkoholreihen, sie ist aber um 9 Proc. kleiner, als die des Methylalkohols; der Isobutylalkohol zeigt hingegen eine kleinere Anfangsgeschwindigkeit.

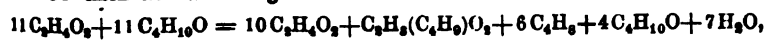
|           |              | Alkohole                               |  | Anfangsgeschwindigkeit |          | Grenze |
|-----------|--------------|----------------------------------------|--|------------------------|----------|--------|
|           |              |                                        |  | absolute               | relative |        |
| primäre   | gesättigte   | Methylalkohol . . . . .                |  | 55,59                  | 80,80    | 69,52  |
|           |              | Aethylalkohol . . . . .                |  | 46,95                  | 70,52    | 66,57  |
|           |              | Propylalkohol . . . . .                |  | 46,92                  | 70,18    | 66,85  |
|           |              | Normalbutylalkohol . . . . .           |  | 46,85                  | 69,61    | 67,30  |
|           |              | Isobutylalkohol . . . . .              |  | 44,36                  | 66,66    | 67,38  |
|           |              | Octylalkohol (Siedepunkt 194 bis 196°) |  | 46,59                  | 64,40    | 72,84  |
|           |              | Cetylalkohol . . . . .                 |  | ?                      | ?        | 80,89  |
|           | ungesättigte | Allylalkohol . . . . .                 |  | 35,72                  | 60,12    | 59,41  |
|           |              | Bensylalkohol . . . . .                |  | 38,64                  | 68,98    | 60,75  |
| secundäre | gesättigte   | Dimethylcarbinol . . . . .             |  | 36,58                  | 48,85    | 60,52  |
|           |              | Aethylmethylcarbinol . . . . .         |  | 22,59                  | 38,10    | 52,28  |
|           |              | Isopropylmethylcarbinol . . . . .      |  | 18,95                  | 31,95    | 59,81  |
|           |              | Diäthylcarbinol . . . . .              |  | 16,98                  | 28,86    | 58,66  |
|           |              | Hexylmethylcarbinol . . . . .          |  | 21,19                  | 34,16    | 62,08  |
|           | ungesätt.    | Aethylvinylcarbinol . . . . .          |  | 14,86                  | 33,42    | 52,25  |
|           |              | Diallylcarbinol . . . . .              |  | 10,80                  | 21,14    | 50,12  |

Der Entstehungsproceß essigsaurer Aether *tertiärer Alkohole* weicht in einigen Stücken von demjenigen der primären und secundären ab. Nur in den ersten Stunden verläuft ihre Aetherrification unter gleichen Bedingungen, später treten Anomalieen auf. Die Reactionsproducte bestehen nicht mehr nur aus Säure, Alkohol, Wasser und Ester, sondern es gesellen sich zu ihnen noch Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, gebildet durch Zersetzung der Ester. Die Mengen dieser Kohlenwasserstoffe sind von der Temperatur (1) abhängig. Demnach folgt, daß nur die Anfangsgeschwindigkeiten, aber nicht die Grenzen mit denen der primären und secundären Alkohole vergleichbar sind. Menschutkin erhielt folgende Resultate :

| Alkohole |                                     | Anfangsgeschwindigkeit                                    | Grenze |
|----------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------|
| tertiäre | gesättigte                          |                                                           |        |
|          | Trimethylcarbinol . . . . .         | 1,48                                                      | 6,59   |
|          | Aethyldimethylcarbinol . . . . .    | 0,81                                                      | 2,58   |
|          | Diäthylmethylcarbinol . . . . .     | 1,04                                                      | 3,78   |
|          | Propyldimethylcarbinol . . . . .    | 2,16                                                      | 0,88   |
|          | Isopropyldimethylcarbinol . . . . . | 0,86                                                      | 0,86   |
|          | ungesättigte                        |                                                           |        |
|          | Allyldimethylcarbinol . . . . .     | 8,05                                                      | 7,26   |
|          | Allyldiäthylcarbinol . . . . .      | werden in<br>der ersten<br>Stunde<br>nicht näher<br>rückt | 4,72   |
|          | Diallylmethylcarbinol . . . . .     |                                                           | 5,86   |
|          | Allyldipropylcarbinol . . . . .     |                                                           | 0,46   |
|          | Diallylpropylcarbinol . . . . .     |                                                           | 8,10.  |

Die am einfachsten zusammengesetzten Glieder dieser Reihe haben die größten Grenzen, und werden die letzteren mit der Einführung complicirter Gruppen in die Zusammensetzung der Alkohole herabgedrückt. Umgekehrt wie bei den primären und secundären Alkoholen sind die Grenzen der gesättigten Alkohole geringer als die der ungesättigten, weil die Ester der letzteren sich schwerer zersetzen.

(1) So verläuft z. B. die Esterbildung aus Essigsäure und Trimethylcarbinol bei 154° nach der Gleichung :



hingegen bei 100° :



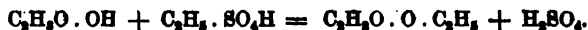
L. Henry (1) hat Seine (2) Studien über die *Esterbildung* aus gesättigten Alkoholen und organischen Säuren in Gegenwart starker Mineralsäuren fortgesetzt. Indem Er den Essigsäureäthylester als Beispiel wählte, dehnte Er nun auch Seine Betrachtungen auf die Bildung desselben aus Alkohol und Essigsäure einerseits und *Schwefelsäure*, *Phosphorsäure*, *Kohlensäure* oder *Salpetersäure* andererseits aus. Die von Ihm aufgestellte Theorie besitzt das Eigenthümliche, daß Sie den Vorgang der Esterbildung nicht als eine einfache Wasserentziehung betrachtet, sondern die anfängliche Existenz gewisser Zwischenproducte, bei der Essigsäure Derivate des dreiwertigen Aethenyls  $\text{CH}_3\text{-C}$  \(\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}\)

resp. des dreiatomigen Alkohols  $\text{CH}_3\text{-C}$  \(\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}\), annimmt, durch

deren Zersetzung die Ester entstehen. Bei der Darstellung von Essigsäureester mit Hilfe von Schwefelsäure unterscheidet Er drei Fälle. 1) Mischt man Schwefelsäure mit Essigsäure, so entsteht

zuerst ein Körper  $\text{CH}_3\text{-C}$  \(\begin{smallmatrix} \text{H} \cdot \text{SO}\_4 \\ \diagdown \end{smallmatrix}\) \(\left[ \text{oder } \text{CH}\_3\text{-C} \begin{smallmatrix} \text{H} \cdot \text{SO}\_4 \\ \diagup \\ \text{H} \cdot \text{SO}\_4 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \right],

welcher durch Alkohol in Essigester und freie Schwefelsäure zerfällt :  $\text{CH}_3\text{-C}$  \(\begin{smallmatrix} \text{H} \cdot \text{SO}\_4 \\ \diagdown \end{smallmatrix}\) +  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$  =  $\text{CH}_3\text{-C}$  \(\begin{smallmatrix} \text{OC}\_2\text{H}\_5 \\ \diagdown \end{smallmatrix}\) +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 2) Alkohol liefert mit Schwefelsäure zuerst Aethylschwefelsäure, welche durch Essigsäure in Schwefelsäure und Ester zersetzt wird :



3) Endlich giebt Alkohol mit Essigsäure zunächst das *Aethenylmonoäthylin*  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)$ , aus welchem bei Zusatz

von Schwefelsäure ein Zwischenproduct  $\text{CH}_3\text{-C}$  \(\begin{smallmatrix} \text{H} \cdot \text{SO}\_4 \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \end{smallmatrix}\)  $\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  ge-

bildet wird, das erst beim Erwärmen in Essigester und Schwefelsäure übergeht. In ähnlicher Weise erklärt Er die von

(1) Ann. soc. scientif. de Bruxelles, 1878. — (2) JB. f. 1877, 324.

Peleuze (1) bemerkte Essigsäureäthylesterbildung beim Einleiten von trockener Kohlensäure in eine Lösung von Kaliumacetat in Alkohol, indem Er zunächst annimmt, daß letztere

ein Product  $\text{CH}_3\text{-C}\begin{matrix} \text{OK} \\ \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  enthält; dieses wird durch Koh-

lensäure in einen Körper  $\text{CH}_3\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CO} \cdot (\text{OK}) \\ \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  verwandelt, aus

dem durch Zersetzung Kaliumcarbonat und Ester entsteht. — In Betreff der Mitwirkung der Phosphorsäure und Salpetersäure bei der Esterbildung wird auf die Arbeit selbst verwiesen.

A. Cahours und E. Demarçay (2) haben Ihre (3) Untersuchungen über die Einwirkung von *wasserfreier Oxalsäure* auf *Alkohole* fortgesetzt. *Methylalkohol* (3 Aeq.) lieferte beim siebenstündigen Erhitzen mit der Säure (1 Aeq.) auf 50° Kohlenoxyd, Kohlensäure, unveränderten Alkohol, eine, der Säure gleiche Gewichtsmenge Oxalsäuremethyläther und wenig Ameisensäuremethyläther. — Primärer *Octylalkohol* aus *Heraclium sphondylium* ging in *Octylen* (Siedepunkt 120 bis 125°), *Ameisensäureoctyläther* (Siedepunkt 195 bis 197°) und Kohlensäure über:  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{16} + \text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{CO}_2$ . — Secundärer *Octylalkohol* (Methylhexylcarbinol) gab Kohlenoxyd, Kohlensäure, Ameisensäure und wenig Formiat. — *Trimethylcarbinol* und *Dimethyläthylcarbinol* gaben Wasser ab und lieferten *Butylen* resp. *Amylen* (Siedepunkt 34 bis 38°).

D. Klein (4) stellte Versuche über die Aenderung des Rotationsvermögens des *Mannits* durch die Gegenwart von Borax an. Er berichtet ferner über das Verhalten von *Borax* und *Borsäure* gegen *mehratomige Alkohole*. Beim Versetzen einer concentrirten Lösung von *Glycerin*, *Erythrit*, *Mannit*, *Fruchtsucker*, *Galaktose* mit Borax nimmt die Flüssigkeit eine stark saure Reaction an, färbt Lackmus zwiebelroth und wirkt auf

(1) Ann. Chem. Pharm. 5, 265. — (2) Compt. rend. 99, 991; Bull. soc. chim. [2] 29, 486. — (3) JB. f. 1876, 522. — (4) Compt. rend. 99, 826; Bull. soc. chim. [2] 29, 196.

Calciumcarbonat und kohlensaures Baryum. Wird ein Ueberschuß an Wasser zugegeben, so wird Lackmus wieder gebläut. — Fügt man einen dieser oben genannten Körper zu einer wässerigen Lösung von Borsäure, welche so schwach ist, daß sie auf Lackmus nicht reagirt, so tritt ebenfalls saure Reaction und Rothfärbung des Lackmus ein. Bei Anwendung von Mannit tritt diese Reaction noch bei einer Borsäurelösung ein, die  $\frac{1}{10000}$  Säure enthält. *Quercit* gab diese Reactionen nicht.

S. Pagliani (1) studirte die Einwirkung von schwefliger Säure auf Alkohol (2) bei höherer Temperatur. *Aethylalkohol* lieferte bei 200° *Aethylschwefelsäure*, freie *Schwefelsäure*, *Aethyläther*, *Mercaptan* und *Schwefel*, der sich beim Erkalten in sehr feinen langen monoklinen Prismen abschied. Die Bildung dieser Körper scheint nach folgenden Gleichungen zu verlaufen :

- 1)  $C_2H_5OH + SO_2 = C_2H_5SO_2H$ ;
- 2)  $C_2H_5 \cdot SO_2H + 2 SO_2 = C_2H_5SH + 2 SO_2$ ;
- 3)  $2 C_2H_5OH + 2 SO_2 = 2 C_2H_5SO_2H$ ;
- 4)  $2 C_2H_5SO_2H + 2 C_2H_5OH = 2 H_2SO_4 + 2 (C_2H_5)_2O$ ;
- 5)  $2 H_2SO_4 + 2 C_2H_5OH = 2 C_2H_5SO_4H + 2 H_2O$ ;
- 6)  $2 SO_2 + 2 H_2O = 2 H_2SO_4 + S$ .

Analoge Resultate erhielt Er mit *Butylalkohol*, *Isobutylalkohol* und *Gährungsamylalkohol*.

Le Bel und Greene (3) beobachteten, daß bei der Einwirkung von geschmolzenem *Chlorzink* auf *Methylalkohol* (4), neben Wasser, Methyläther u. s. w. das von Friedel und Crafts (5) erhaltene *Hexamethylbenzol*  $C_{12}H_{18}$  (Schmelzpunkt 150°; Siedepunkt 259 bis 260°) entsteht.

A. Blaikie und Crum. Brown (6) haben einige Salze von *Trimethylsulfin* (7) dargestellt. Das *Oxalat* entsteht bei der Einwirkung von oxalsaurem Silber auf Trimethylsulfinjodid und

(1) Gazz. chim. ital. 8, 101. — (2) Endemann, JB. f. 1866, 498. — (3) Compt. rend. 87, 260. — (4) Vgl. diesen JB. S. 373 u. f. — (5) Bull. soc. chim. [2] 28, 147. — (6) Chem. News 27, 180. — (7) Cahours, JB. f. 1865, 476; f. 1875, 256; f. 1877, 514; Dehn, JB. f. 1869, 353.

bildet durchsichtige hygroskopische Blätter von der Zusammensetzung  $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; es verliert bei vorsichtigem Erhitzen auf  $110^\circ$  das Krystallwasser und liefert bei  $140^\circ$  *Dimethylsulfid* und *Oxalsäuremethyläther*. — Auf dieselbe Art werden das *Chromat* und das *Jodat* erhalten und bilden bei  $140^\circ$  schmelzende und dann explodirende Salze. — Dieselben gewannen durch Behandeln von Trimethylsulfidhydrat mit Schwefelwasserstoff das *Trimethylsulfinsulfhydrat*  $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{SH} \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{S} = (\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{SH} + \text{H}_2\text{O}]$ . Dieses liefert mit der äquivalenten Menge des Oxyhydrats das *Sulfid des Trimethylsulfins*  $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]_2\text{S}$  nach der Gleichung:  $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{SH} = [(\text{CH}_3)_2\text{S}]_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Die wässerige Lösung des letzteren giebt über Phosphorsäureanhydrid in einer Leuchtgasatmosphäre keine Krystalle, bei einer gewissen Concentration jedoch zersetzt sie sich in *Dimethylsulfid*  $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]_2\text{S} = 3(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . — Das Sulfid des Trimethylsulfins nimmt beim Behandeln mit Schwefel noch 4 Atome des letzteren auf und liefert ein *Poly-sulfid*  $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]_3\text{S}_4$ , welches bei mehrtägigem Stehen an der Luft unter Abgabe von Schwefel in das *unterschweflige saure Salz des Trimethylsulfins* verwandelt wird  $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]_3\text{S}_4 + 3\text{O} = [(\text{CH}_3)_2\text{S}]_3\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{S}$ . Dieses sehr hygroskopische Salz krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, welches letztere über Phosphorsäureanhydrid verloren geht. Es ist schwer löslich in Alkohol, giebt alle Reactionen eines Hyposulfits und liefert bei vorsichtigem Erhitzen auf  $135^\circ$  *Dimethylsulfid*.

Nach W. H. Greene (1) entstehen, wenn man *Aethylalkohol* auf erhitztes *Chlorsink* tropfen läßt, *Aldehyd*, *Aethylen* und *Wasserstoff*:



Gleichzeitig werden hierbei durch kleine Mengen frei werdender Salzsäure Polymerisationsproducte des Aldehyds erzeugt.

(1) *Compt. rend.* 66, 1140; *J. pr. Chem.* [2] 117, 852; *Bull. soc. chim.* [2] 29, 457.

Benjamin W. Richardson (1) macht historische, therapeutische und pharmaceutische Bemerkungen über die Darstellung und Anwendung in der Medicin von *Natriumäthylat*.

W. H. Greene (2) erhielt bei der Einwirkung von Natriumoxyd (3) auf Jodäthyl bei 180° *Äthyläther*.

C. Tanret (4) erhielt beim Verdunstenlassen des Aethers von einer Oberfläche von Fliespapier ein *Hydrat des Aethers* von der Zusammensetzung  $C_4H_{10}O \cdot 2H_2O$ ; es hatte die Temperatur  $-3,5^\circ$ , welche auch als Minimum beim Mischen von Aether und Eis erhalten wird.

Fr. Kessel (5) hat Seine (6) Untersuchungen über gebromte Äthyläther jetzt ausführlich mitgetheilt.

J. Williams (7) giebt eine Methode an, um *reinen Salpetersäureäther* aus dem Alkohol, Aldehyd und freie Säure enthaltenden Rohproduct abzuschneiden und eine alkoholische Lösung von bekanntem Gehalte zu medicinischen Zwecken herzustellen.

H. Byasson (8) hat aus einer größeren Menge des Reactionsproductes von Chlor auf Alkohol *Trichloracetal*  $C_2HCl_3(O \cdot C_2H_5)_2$  abgeschieden und beschreibt die Eigenschaften des letzteren. Das Trichloracetal ist eine helle, bewegliche, bei 197° siedende Flüssigkeit von 1,288 spec. Gew.; es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Glycerin, Aether, Essigsäureäther, Chloroform und Benzol. Beim Anzünden brennt es mit rufsender, grünesäumter Flamme unter Ausstossung von Salzsäuredämpfen. Beim Erhitzen auf eine höhere Temperatur oder beim Behandeln mit heißer Schwefelsäure liefert es *Chloral*. Von Alkalien wird es anscheinend, selbst in der Wärme nicht angegriffen; Salpetersäure reagirt heftig auf dasselbe und liefert wahrscheinlich Trichloressigsäure.

(1) Pharm. J. Trans. [8] 9, 485. — (2) Compt. rend. 66, 1141; Bull. soc. chim. [2] 22, 458; J. pr. Chem. [2] 11, 208. — (3) Vgl. JB. f. 1877, 522. — (4) Compt. rend. 66, 765. — (5) Arch. néerland. 11, 178. — (6) JB. f. 1877, 520. — (7) Pharm. J. Trans. [8] 9, 441. — (8) Compt. rend. 66, 22.

J. Busch (1) erhielt bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf *Tetrachloräther* den schon von Paternò und Pisati (2) dargestellten Aether  $\text{CCl}_2=\text{CCl}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$ . Für das aus diesem schon von Denselben gewonnene Bromadditionsproduct  $\text{CCl}_2\text{Br}-\text{CClBr}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$  fand Er den Schmelzpunkt  $17^\circ$ ; den Siedepunkt des unter theilweiser Zersetzung übergehenden Chloradditionsproducts beobachtete Er bei  $190$  bis  $210^\circ$ . — Das *Acetylchloralalkoholat* wurde durch alkoholisches Kali unter Abspaltung von Chloroform zerlegt, Cyankalium bildete aus ihm unter Blausäureentwicklung Chlorkalium und dichloressigsaures Kalium.

J. Wislicenus (3) machte Mittheilung über die Darstellung des *Vinyläthyläthers*:



Dieser Äther entsteht, wenn man Natrium bei  $130$  bis  $140^\circ$  auf Chloracetal (4) einwirken läßt, als eine bei  $35,5^\circ$  siedende, nach Äthyläther, Äthylen und Allylalkohol riechende, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche von Wasser nur wenig gelöst wird und seinerseits etwas von diesem aufnimmt. Sein spec. Gew. wurde bei  $14,5^\circ$  gegen Wasser von  $17,5^\circ$  als Einheit =  $0,7625$  bestimmt. Mit Chlor und Brom (am besten mit Kohlensäure verdünnt) vereinigt der Äther sich zu *Dichlor-* resp. *Dibromäther*. Der letztere ist eine zwischen  $140$  und  $150^\circ$  unter Zersetzung siedende Flüssigkeit, welche mit Natriumäthylat das schon von Pinner (5) aus Acetal und Brom direct dargestellte, bei  $170^\circ$  siedende *Bromacetal* liefert. — Durch geringe Mengen Jod findet eine Verdickung der Masse statt durch Bildung von Polymerisations- und Condensationsproducten. Durch mäßig verdünnte Schwefelsäure wird der Vinyläthyläther in Aldehyd und Äthylschwefelsäure resp. Äthylalkohol verwandelt. Dieselbe Umwandlung scheint allmählich schon durch die Einwirkung von Wasser, besser durch eine genau hergestellte Lösung von Silbernitrat

(1) Ber. 1878, 445. — (2) JB. f. 1872, 308; vgl. auch die Bemerkung von Paternò, Ber. 1878, 750. — (3) Ann. Chem. 1882, 106. — (4) Lieben, JB. f. 1867, 544. — (5) JB. f. 1872, 436.



in Ammoniak stattzufinden. — Neben dem Vinyläthyläther entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Chloracetal das von Lieben entdeckte *Aethenyltriäthylat*  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , welches jedoch nicht in reinem Zustande erhalten wurde.

St. Stempnewsky (1) stellte Versuche über die Darstellung von *Glycol* nach der Methode von Zeller und Hüfner (2) an. Beim Kochen von 188 g Aethylenbromid, 112 g Aetzkali und 1 l Wasser war schon nach 6 Stunden alles Aethylenbromid verschwunden. Es war jedoch kein Glycol, sondern nur Bromwasserstoff und *Bromäthyl*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  entstanden. Letzterer Körper trat nun auch beim Kochen von Aethylenbromid mit Wasser und Potasche auf und nimmt Er an, daß das Kaliumcarbonat sich theilweise dissociirt, und daß das frei werdende Alkali die Bildung von Bromäthyl und den Verlust an Glycol veranlaßt. Entgegen den Angaben von Lietzenmayer (3) beobachtete Er auch das Auftreten von Kohlensäure. Auch mit Soda (4) aber nicht mit Baryumcarbonat konnte Stempnewsky aus Aethylenbromid Glycol erhalten.

Nach F. Flawitzky (5) zerfallen die *Glycole* unter dem Einflusse verdünnter Schwefelsäure (gleiche Thl.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wasser) in derselben Weise wie durch andere wasserentziehende Mittel ( $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{ZnCl}_2$ ) und erweist sich diese Methode der Wasserentziehung, welche beim *Trimethyläthyl*- und *Isopropyläthylenglycol* ausgeführt wurde, als die vortheilhafteste.

G. Reinhard (6) hat das Verhalten des *Aethylenalkohols* gegen *Sulfurylchlorid* (7) studirt und dabei *Glycolschwefelsäurechlorid*  $\text{C}_2\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}\right.$  erhalten, ein schweres, farbloses, an der Luft sich schnell bräunendes Oel, welches sich nicht destilliren

(1) Ann. Chem. **1883**, 240. — (2) JB. f. 1874, 322; f. 1875, 265. — (3) JB. f. 1876, 339. — (4) Nach Zeller und Hüfner soll es nicht gelingen, mit Soda statt Potasche Glycol zu erhalten. — (5) Ber. 1878, 992 (Corresp.) Bull. soc. chim. [3] **28**, 214 (Corresp.). — (6) J. pr. Chem. [3] **18**, 342. — (7) Vgl. von Demselben das Verhalten von Resorcin gegen Sulfurylchlorid in diesem Bericht.

löst. In Aether ist es unzersetzbar löslich, mit Wasser zerfällt es allmählich in Glycol, Schwefelsäure und Salzsäure. Mit kohlensaurem Kalium entsteht ein leicht zersetzliches Kaliumsalz



C. Counciler (1) erhielt beim Behandeln von Aethylen-glycol mit Borchlorid *Aethylenmonoborat*  $\left(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\right)_n\text{B}$  und Salz-säure :  $3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{BCl}_3 = \text{B}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ . Durch Auflösen in Chloroform, Filtriren und Verdampfen im Vacuum wird das Product gereinigt. Es bildet eine feste gelblichweifse, aus mikroskopischen Blättchen bestehende Masse, welche unlöslich in absolutem Aether ist und durch Wasser Zersetzung in Borsäure und Glycol erfährt.

A. Wurtz (2) hat eine Reihe von Versuchen über die Bildung des *polymeren Aethylenoxyds* (3) angestellt und hat gefunden, daß dieselbe in einigen Monaten durch ein Stückchen frisch geschmolzenen Aetzkalis oder besser geschmolzenen Chlor-sinks vor sich geht. Durch geschmolzenes Chlorcalcium wird Aethylenoxyd nicht in das Polymerisationsproduct umgewandelt, aber gebräunt und zersetzt. Eben sowenig wirken Salzsäure oder Aethylenchlorhydrin polymerisirend.

C. Counciler (4) stellte aus Isopropylalkohol und Borsäure-anhydrid durch Erhitzen auf 110 bis 120° *Isopropylborat*  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_n\text{B}$  dar. Dasselbe ist eine leicht bewegliche, dem Aethylborat sehr ähnliche Flüssigkeit, welche bei 140° (corr.) siedet.

Hanriot (5) erhielt bei der Reduction von Chlorhydrin kein Propylglycol, sondern *Polyglycerine*. — Bessere Resultate

ergab die Reduction von *Acetylbromhydrin*  $\text{C}_2\text{H}_5 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{Br} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{cases}$ . Letztere

Substanz entsteht leicht bei der Behandlung von Acetylbromid mit Glycerin und siedet unter einem Druck von 10 cm bei 175°.

(1) Ber. 1878, 1106. — (2) Compt. rend. 88, 1176. — (3) JB. f. 1876, 338. — (4) Ber. 1878, 1107. — (5) Compt. rend. 88, 1189.

Um das Reductionsproduct, welches mit den Wasserdämpfen flüchtig, aber in Aether unlöslich ist, zu gewinnen, wird das bei der Reduction angewendete Zink mit Potasche ausgefällt und das Gemenge mit Alkohol behandelt. — Beim Verseifen des so

gewonnenen Körpers  $C_3H_5$   $\begin{array}{c} | \\ OH \\ | \\ H \\ | \\ C_2H_5O \end{array}$  entsteht das bei 188° siedende

*Isopropylglycol*  $OH_2 \cdot OH-CH \cdot OH-CH_3$ .

E. Linnemann (1) giebt an, daß *Propylglycol* in der zwanzigfachen Menge Wasser gelöst bei zweistündigem Erhitzen auf 210 bis 215° in zugeschmolzenen Röhren keine Veränderung erleidet. Bei Zusatz kleiner Mengen Salzsäure wurde jedoch unter denselben Bedingungen, namentlich in Röhren von 25 cm Länge und 1 cm Breite im Lichten, die zu  $\frac{2}{3}$  angefüllt waren, *Propylaldehyd* gebildet.

Flawitzky (2) hat gefunden, daß *Propylenglycol* (3) bei 185,3° siedet und durch Kaliumdichromat schliesslich zu Essigsäure oxydirt wird. Mit wasserentziehenden Mitteln (Chlorsink, Schwefelsäure) erhielt Er nur Propylaldehyd.

A. Senier und A. J. G. Lowe (4) geben eine Erklärung, weshalb beim Vermischen von *Glycerin*, *Borax* und *Natriumdicarbonat* sich Kohlensäure entwickelt. Sie haben nämlich beobachtet, daß beim Versetzen einer Boraxlösung mit Glycerin freie Borsäure auftritt. (Vgl. S. 517 in diesem Bericht.)

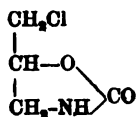
E. Herter (5) beobachtete, daß beim Schmelzen von *Glycerin* mit Kalihydrat neben Ameisensäure und Essigsäure (6) *Gährungsmilchsäure* und aus ihr kleine Mengen von *Buttersäure* (7) gebildet werden.

(1) Ann. Chem. 1888, 61; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 37, 33. — (2) Ber. 1878, 1256 (Corresp.) und 1940 (Corresp.). — (3) Wurtz beobachtete 186 bis 189°. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 8, 819. — (5) Ber. 1878, 1167. — (6) Dumas und Stas, Ann. chim. phys. [4] 33, 148; Redtenbacher, Ann. Chem. Pharm. 47, 185; Erlenmeyer und Fischer, Ann. Chem. 1881, 376. (Nach Redtenbacher entsteht *Aorylsäure*, welche nach Erlenmeyer und Fischer Ameisensäure und Essigsäure liefert.) — (7) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 14. (Durch Zersetzung der Milchsäure.)

Nach J. Persoz (1) wird beim Erhitzen von *Glycerin* mit salem. Anilin *Phenylglyceramin* gebildet.

Hanriot (2) erhielt bei der Einwirkung von Salzsäure auf Glycerin neben dem gewöhnlichen, von Berthelot entdeckten, bei 139° (unter einem Druck von 10 mm) destillirenden *Monochlorhydrin*, in kleinerer Menge eine isomere Verbindung, welche unter denselben Bedingungen bei 146° übergang. Diese scheint mit der von Henry aus Allylalkohol und unterchloriger Säure gewonnenen identisch zu sein.

A. L. Thomsen (3) erhielt beim Kochen von 50 g *Epichlorhydrin* mit einer Lösung von 50 g *Kaliumcyanat* in  $\frac{1}{2}$  l Wasser bis zum Verschwinden des ersteren und Eindampfen der Lösung bis auf  $\frac{1}{3}$  ihres ursprünglichen Volumens eine in großen farblosen, bei 106° schmelzenden Prismen krystallisirende Substanz von der Formel  $C_4H_6NClO_2$ . Dieselbe ist schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol. Sie kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° bleibt sie unverändert, von Salzsäure bei 150°, Aetzkali oder Ammoniak wird sie in Kohlensäure, Salzsäure, Ammoniak und harzige Substanzen zerlegt. — Mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhitzt, geht sie in eine bei 79° schmelzende *Acetylverbindung*  $C_6H_8NClO_3$  über, welche schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol löslich ist. Beim Erhitzen mit Anilin wird *Carbanilid* gebildet. Diese Reactionen machen es wahrscheinlich, daß der obigen Verbindung die Constitution :



sukommt.

J. A. le Bel (4) vervollständigte Seine (5) früheren Mittheilungen über den rechtsdrehenden *Amylalkohol*.

(1) Compt. rend. 87, 31. — (2) Compt. rend. 88, 1129; J. pr. Chem. [2] 28, 207; Bull. soc. chim. [2] 28, 397. — (3) Ber. 1876, 2186. — (4) Compt. rend. 87, 218. — (5) JB. f. 1876, 346.

D. B. Dott (1) hält die Darstellung des *Amylnitrits* (2) aus Amylalkohol und Salpetrigsäureanhydrid für die zweckmäßigste. Nachdem das Gas genügend lange Zeit durch den Alkohol geleitet ist, wird die Flüssigkeit mit Wasser geschüttelt, vom Wasser befreit, der Rückstand mit kohlen. Natrium behandelt, destillirt und die Fraction 90 bis 100° als Amylnitrit aufgefangen. Die meisten käuflichen Präparate erweisen sich nach Seinen Untersuchungen als sehr arm an reinem salpetrigs. Amyläther.

Nach Flawitzky (3) entsteht aus dem bei 185 bis 190° siedenden *Amylenglycol* (4) aus dem käuflichen Amylen durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure Essigsäure und Propionsäure.

A. Saytzeff und Schirokoff (5) haben aus *Diäthylketon*, Jodäthyl und Zink *Diäthyläthylcarbinol* dargestellt. Dasselbe verbindet sich mit Brom zu einem Additionsproduct und wird durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure in Diäthylketon, Kohlensäure, Essigsäure und Propionsäure übergeführt.

M. Kaschirsky (6) hat die von W. Winogradoff (7) angewendete Methode zur Darstellung von Alkoholen aus Zinkmethyl und bromirten Säurebromiden auf die höheren Glieder angewendet. Zinkmethyl und  $\alpha$ -Brompropionylbromür (siedet unzersetzt bei 155°) liefert einen *Hexylalkohol*, welcher bei 118 bis 119° siedet und unter  $-25^{\circ}$  fest wird. Das aus ihm dargestellte *Chlorür* ging gegen 112° über und erstarrte bei  $-2^{\circ}$ . Der Siedepunkt des *Jodürs* wurde bei circa 140°, der Gefrierpunkt bei  $-3^{\circ}$  gefunden. Das correspondirende *Hexylen* destillirte zwischen 72 und 74° und ging mit Brom eine feste, bei 169° schmelzende Verbindung ein. Bei der Oxydation lieferte der Alkohol Aceton und Essigsäure und ist demnach wohl *Dimethylisopropylcarbinol* (8). — Aus Zinkmethyl und  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromür (siedet unzersetzt bei 162 bis 163°) wurde *Pentamethyläthol* erhalten. — Das Bromür der normalen  $\alpha$ -Brombutter-

(1) Pharm. J. Trans. [8] 2, 172. — (2) JB. f. 1874, 352. — (3) Ber. 1878, 679 (Corresp.). — (4) JB. f. 1876, 249. — (5) Ber. 1878, 2152 (Corresp.). — (6) Ber. 1878, 984 (Corresp.); Bull. soc. chim. [3] 22, 589 (Corresp.). — (7) JB. f. 1877, 582. — (8) Ber. 1878, 518.

säure lieferte mit Zinkmethyl einen bei 138 bis 140° siedenden, campher- und schimmelartig riechenden *Heptylalkohol*, welcher bei -80° nicht fest wurde. Er gab ein bei 135 bis 138° siedendes *Chlorür* und ein bei 145 bis 147° unter Zersetzung destillirendes *Jodür*. Das aus ihm erhaltene *Heptylen* siedete bei 92 bis 95° und lieferte mit Brom eine flüssige Verbindung. Bei der Oxydation ging der Alkohol in Aceton, wahrscheinlich Methyläthylketon und Essigsäure über. Hiernach ist er entweder *Dimethylbutylcarbinol*  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_5)$ , oder *Methyläthylisopropylcarbinol*  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COH} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2$ .

D. Pawlow (1) hat zur Bestätigung Seiner (2) Ansicht, daß das von Ihm aus Tetramethyläthylenbromid erhaltene *Tetramethyläthylenglycol* mit *Pinakon* aus Aceton identisch sei, dieses Glycol durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Pinakolin und letzteres durch Oxydation in Trimethylessigsäure übergeführt.

O. Hecht und J. Munier (3) stellten *Hexylenglycol* (aus Mannit) durch 36 stündiges Kochen von 20 g (Mannit-) Hexylenbromür mit 11,5 Kaliumcarbonat und 140 g Wasser am Rückflußkühler unter Zusatz kleiner Mengen sehr verdünnter Kalilauge dar. Durch Neutralisiren mit Kohlensäure, Sättigen des Filtrats mit Potasche und Ausschütteln mit Aether wurden 2,5 g reines, bei ungefähr 207° siedendes Glycol gewonnen. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure ging dasselbe in ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure über.

L. Henry (4) hat eine Monographie über *Propargylalkohol* (5) und dessen Derivate veröffentlicht, in welcher Er die früheren, von Ihm gemachten Beobachtungen über jene Körper zusammengefaßt hat.

(1) Ber. 1878, 1258 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 30, 26 (Corresp.). — (2) Ber. 1878, 512. — (3) Ber. 1878, 1154. — (4) Ann. de la soc. scientif. de Bruxelles 1878. — (5) JB. f. 1872, 325; f. 1873, 330; f. 1874, 343; f. 1875, 271.

L. Prunier (1) hat Seine (2) Untersuchungen über Quercit fortgesetzt und ausführlich mitgetheilt. Von wässriger Kalilauge wird der Quercit selbst beim Erwärmen so gut wie gar nicht angegriffen. Beim Schmelzen mit *Kalihydrat* liefert er bei 200 bis 250° je nach der Temperatur *Chinon* (resp. Hydrochinon oder Chinhydron), *Pyrogallussäure*, bei stärkerem Erhitzen auch *Oxalsäure*, *Malonsäure*, *Ameisensäure*, *Essigsäure* und *Kohlensäure*. — Durch Erhitzen von Quercit (1 Thl.) mit *Eisessig* (2 bis 3 Thl.) bei 100° während mehrerer Tage oder bei 120° während 12 Stunden erhielt Er ein *Monoacetat*  $C_6H_{14}O_6$ . Das *Triacetat* wurde bei einer Temperatur von 130 bis 140° und einem Ueberschuß an Eisessig (1 Thl. Quercit auf 8 bis 10 Thl. Essigsäure und etwas Essigsäureanhydrid), das *Pentacetat* bei 150° und bei Anwendung von Essigsäureanhydrid (10 Thl. auf 1 Thl. Quercit) dargestellt. Diese *Acetate* (3) sind feste amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Körper. — Verdünnte Salzsäure löst den Quercit auf ohne ihn zu verändern. Mit concentrirter *Salzsäure* liefert er je nach der Concentration der letzteren und der Temperatur verschiedene Chlorhydrine. Das *Monochlorhydrin*  $C_6H_{11}O_4Cl$  entsteht bei mehrtägigem Erhitzen von Quercit mit concentrirter, bei 10° gesättigter Salzsäure auf 100° in kleiner Menge und bildet einen weissen krystallinischen, bei 198 bis 200° schmelzenden Körper, welcher in Aether und Alkohol löslich ist und von dem letzteren Lösungsmittel sowie von Wasser Zersetzung erleidet. Beim Erwärmen auf 115° wird das *Trichlorhydrin*  $C_6H_9O_3Cl_3$  gebildet, welches in langen flachen, bei 155° schmelzenden Nadeln anschießt. — Bei weiterer Einwirkung der Salzsäure entsteht hieraus das *Pentachlorhydrin*  $C_6H_7Cl_5$ , welches in langen dünnen Nadeln krystallisirt; es ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol und schmilzt bei 102°. — In den Mutterlaugen von den Chlorhydrinen findet sich das syrupförmige, in Alkohol lösliche *Mono-*

(1) Ann. chim. phys. [5] 15, 5; Compt. rend. 33, 388, 1440; Bull. soc. chim. [2] 33, 312. — (2) JB. f. 1876, 843; f. 1877, 905. — (3) Vgl. Hermann, JB. f. 1875, 799; f. 1877, 585.

*chlorhydrin* des *Quercitans*  $C_6H_9O_3Cl$ , welches beim Behandeln mit Barytwasser in *Quercitan*  $C_6H_{10}O_4$  übergeführt werden kann. — Bei der Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure ( $D = 1,70$ ) auf Quercit entsteht bei  $100^\circ$  zunächst das *Monobromhydrin* des Quercits und wahrscheinlich auch des Quercitans, bei höherer Temperatur *Chinon* resp. dessen *Bromderivate*, *Phenol* und *Benzol*. Ueber die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Quercit und die von Prunier aus Seinen Beobachtungen abgeleiteten Schlüsse ist schon früher berichtet worden.

W. J. Lewis (1) hat die Krystallform des *Quercits* von Neuem bestimmt und größtentheils die Angaben von Sénarmont (2) bestätigt. Die Krystalle sind hemimorph und positiv. Die optischen Achsen liegen in der Symmetrieebene. Die Winkel der optischen Achsen wurden in der Luft für rothe und blaue Strahlen  $55^\circ 17'$  resp.  $58^\circ 20\frac{1}{2}'$  gefunden. Die beobachteten Formen sind (100), (110), (001), (011), ( $\bar{1}01$ ). Die Prismenflächen sind parallel (100) gestreift und ist ihre Spaltbarkeit parallel ( $\bar{1}01$ ).  $a:b:c = 1:1,241:0,95$ . Derselbe konnte die Krystallform des *Inosits* nur annähernd bestimmen und fand hierbei (010), (110), (210), (410), (101), ( $\bar{1}01$ ), (012) und  $a:b:c = 1,0802:1:0,7869$ .

J. Giglioli (3) macht Mittheilungen über die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf *Mannit*.

L. Berend (4) wies nach, daß der von C. Liebermann und Hörmann (5) durch Spaltung des Glycosids der Gelbbeeren mit Säuren erhaltene und als *Rhamnodulcit* bezeichnete Zucker mit dem von Hlasiwetz und Pfaundler aus Quercitrin dargestellten *Isodulcit* (6) identisch ist. Der Schmelzpunkt wurde bei  $92$  bis  $93^\circ$  (Liebermann und Hörmann) und  $93$  bis  $94^\circ$  (Berend) beobachtet, während Hlasiwetz und Pfaundler  $105$  bis  $110^\circ$  angaben. Die Drehung

(1) Phil. Mag. [5] 39, 189. — (2) JB. f. 1857, 505. — (3) Dieser JA.: Glycoside. — (4) Ber. 1878, 1353. — (5) Ber. 1878, 952. — (6) JB. f. 1863, 585.



nach rechts wurde von Liebermann und Hörmann  $\alpha_D = + 8,07$ , von Berend  $= + 8,04$  bestimmt, während Hlasiwetz und Pfaundler  $+ 7,63$  fanden.

R. S. Dale und C. Schorlemmer (1) machten die Mittheilung, daß *Isodulcit* beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure neben einer theerartigen Masse eine schwere jodhaltige, aus mehreren Körpern bestehende Flüssigkeit und beim Erhitzen mit Salzsäure ebenfalls theerartige Producte liefert.

Nach C. Counciler (2) entsteht beim Erhitzen von gewöhnlichem reinem *Caprylalkohol* (Siedepunkt  $180^\circ$ ) mit Borsäureanhydrid auf  $170^\circ$  ein Product, das bei der Destillation Borsäure und *Methylhexylketon* (Siedepunkt  $171^\circ$ ) liefert.

P. und A. Saytzeff (3) haben durch Zusammenbringen von normalbutters. Aethyl, Jodallyl und granulirtem Zink *Diallylpropylcarbinol* dargestellt. Der Alkohol, dessen Ausbeute 20 Proc. der theoretischen Menge nicht übersteigt, ist in reinem Zustande eine farblose Flüssigkeit, welche unter  $756,7$  mm Barometerstand bei  $194^\circ$  siedet, bei öfter wiederholtem Destilliren unter Wasserabscheidung sich theilweise zersetzt und einen charakteristischen, etwas sauren und terpenartigen Geruch besitzt. Sein spec. Gewicht ist bei  $0^\circ = 0,8707$ , bei  $20^\circ$  auf Wasser bei  $0^\circ$  bezogen  $= 0,8564$  und der Ausdehnungscoefficient  $= 0,0089$ . *Diallylpropylcarbinol* verbindet sich sehr energisch mit Brom; das Additionsproduct ist jedoch äußerst unbeständig. Wird zu dem durch viel Aether verdünnten Alkohol die theoretische Menge Brom bei  $0^\circ$  hinzugesetzt und die Lösung unter einen Exsiccator gestellt, so beginnt selbst unter diesen Bedingungen mit zunehmender Concentration der Lösung eine starke Zersetzung und reichliche Bromwasserstoffentwicklung. Dieser Umstand verhinderte es, die Menge des addirten Broms genau zu bestimmen. Durch Kaliumdichromat und Schwefel-

(1) Ber. 1878, 1197. — (2) Ber. 1878, 1108. — (3) Ann. Chem. 1880, 362; Ber. 1878, 1259 (Corresp.).

säure wird der Alkohol in Kohlensäure, Buttersäure, Essigsäure und in zwei andere mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige Säuren verwandelt. Von den letzteren krystallisirt die eine in nadelförmigen Krystallen, die andere ist bisher nur in der Form eines dickflüssigen Syrups erhalten worden.

Dieselben (1) haben durch Einwirkung von Jodallyl und Butyron auf granulirtes Zink *Dipropylallylcarbinol* dargestellt. Der Alkohol siedet bei  $192^{\circ}$  (769 mm bei  $0^{\circ}$ ), addirt zwei Atome Brom, ist mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, in Wasser aber unlöslich und hat bei  $0^{\circ}$  das spec. Gewicht 0,8602, bei  $24^{\circ}$  (bezogen auf Wasser von  $0^{\circ}$ ) 0,8427 und den Ausdehnungscoefficienten 0,00086. Der *Essigäther* dieses Alkohols siedet bei  $210^{\circ}$  (751 mm bei  $0^{\circ}$ ); sein spec. Gewicht ist bei  $0^{\circ} = 0,8903$ , bei  $21^{\circ}$  (auf Wasser bei  $0^{\circ}$  bezogen)  $= 0,8733$  und sein Ausdehnungscoefficient  $= 0,00092$ . Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht der Alkohol in Butyron, Propionsäure, Buttersäure und eine andere nichtflüchtige, nicht näher untersuchte Säure über.

E. O. Beckmann (2) stellte durch Oxydation von *Dialkylsulfiden*  $R_2S$  und *Sulfoxyden*  $R_2SO$  (3) mit *üpermangans. Kalium* die entsprechenden *Sulfone*  $R_2SO_2$  dar und gab Näheres über das Verhalten der letzteren an. Die von ihm beobachteten Siedepunkte der Sulfide und Schmelzpunkte der Sulfoxyde sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

| Siedepunkt der Sulfide :    Schmelzpunkt d. Sulfoxyde : |                            |                   |
|---------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------|
| Dimethyl-                                               | 37,1 bis 37,5 $^{\circ}$   | ?                 |
| Methyläthyl-                                            | 68 $^{\circ}$              | ?                 |
| Diäthyl-                                                | 91,9 $^{\circ}$            | ?                 |
| Diisopropyl-                                            | 120,5 $^{\circ}$           | ?                 |
| Aethylamyl-                                             | 159,7 bis 160,1 $^{\circ}$ | ?                 |
| Diisobutyl-                                             | 170,5 $^{\circ}$           | 68,5 $^{\circ}$ . |
| Diisoamyl-                                              | 218 bis 214 $^{\circ}$     | 37 $^{\circ}$     |
| Aethylphenyl-                                           | 204 $^{\circ}$             | ?                 |

(1) Ber. 1878, 1939 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 30, 537 (Corresp.). — (2) J. pr. Chem. [3] 11, 439; im Ausz. auch Ber. 1878, 1687. — (3) Vgl. A. Saytzeff, JB. f. 1866, 528; N. Grabowsky, JB. f. 1875, 274; Claesson, J. pr. Chem. [2] 11, 194; Claus und Kuehtze, JB. f. 1875, 268.

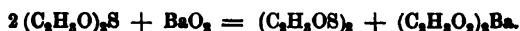
Die Sulfone wurden aus dem Reactionsproduct nach beendigter Oxydation stets mit Aether extrahirt. Während die Sulfoxyde in der Hitze Zersetzung erleiden, durch Zink und verdünnte Schwefelsäure sowie Jodwasserstoffsäure reducirt, durch Fünffach-Chlorphosphor unter Rückbildung der Sulfide heftig angegriffen und durch übermangans. Kalium oxydirt werden, lassen sich die Sulfone (1) hingegen unzersetzt destilliren und zeigen sich gegen die angeführten chemischen Agentien äußerst beständig: Das *Dimethylsulfon* schießt aus Alkohol in langen dicken, farblosen, glänzenden, bei 109° schmelzenden Nadeln an. — Das *Methyläthylsulfon* löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, wenig in kaltem Aether und Schwefelkohlenstoff und krystallisirt aus Aether in feinen glänzenden, bei 36° schmelzenden Nadeln. *Diäthylsulfon* krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln. Das in Wasser leicht lösliche *Diisopropylsulfon* schmilzt bei 36°. *Isoamyläthylsulfon* ist eine dickliche, farb- und geruchlose Flüssigkeit von 1,0315 spec. Gewicht bei 18°, die in einer Kältemischung zu einer blendend weißen, bei + 13,5° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Sein Siedepunkt liegt bei 270°. — Das diesem sehr ähnliche *Diisobutylsulfon* schmilzt bei 17°, besitzt bei 18° das spec. Gewicht 1,0056 und siedet bei 265°. — *Diisoamylsulfon* krystallisirt in langen luftbeständigen, büschelförmig gruppirten, bei 31° schmelzenden Nadeln. Es ist wenig mit den Wasserdämpfen flüchtig und siedet bei 295°. Von kaltem wie von heißem Wasser und wässerigen Lösungen der Alkalien wird das Sulfon nur wenig, von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff aber in fast jedem Verhältnisse aufgenommen. Es ist ferner leicht löslich in concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure, wird aber aus diesen Lösungen durch Wasser ausgeschieden. — Das durch Oxydation des *Phenyläthylsulfids*, einer aus Natriumphenylmercaptid und Jodäthyl dargestellten,

(1) Nach Grabowsky soll normales Dibutylsulfon durch Zink und Salzsäure reducirt werden. JB. f. 1875, 274; vgl. A. Saytzeff, JB. f. 1866, 529.

bei 204° siedenden stark lichtbrechenden Flüssigkeit, erhaltene *Phenyläthylsulfon* bildet farb- und geruchlose dicke, bei 42° schmelzende Tafeln. Es ist schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sowie in concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure. — Beckmann machte ferner Mittheilung über die Darstellung und Eigenschaften des von Ewerloff (1) entdeckten *Aethylendiäthylsulfids* (*Aethylenschwefeläthyls*)  $C_2H_4(SC_2H_5)_2$  und des daraus mit Salpetersäure erhaltenen *Aethylendiäthylsulfoxyds*  $C_2H_4 \begin{smallmatrix} \text{SOC}_2H_5 \\ \text{SOC}_2H_5 \end{smallmatrix}$ . Letzteres ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Das Aethylendiäthylsulfid wird mit übermangans. Kalium bei gewöhnlicher Temperatur in *Aethylendiäthylsulfon*  $C_2H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \cdot C_2H_5 \\ \text{SO}_2 \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$  umgewandelt, welches schwer in Wasser und Alkohol in der Kälte, leicht in der Wärme löslich ist und von Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur wenig aufgenommen wird. Es ist leicht in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, schwieriger in Salzsäure, noch schwieriger in Essigsäure löslich. Es krystallisirt in kurzen harten farblosen, bei 136,5° schmelzenden Nadeln und ist unzersetzt flüchtig. — Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure (2) auf die Sulfide entstanden keine Sulfone, sondern die Sulfoxyde. Letztere verbinden sich mit concentrirter Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur zu unbeständigen, durch Wasser leicht zerlegbaren Verbindungen, welche aus 1 Mol. Sulfoxyd und 1 Mol.  $HNO_3$  bestehen. Beckmann erhielt derartige salpeters. Verbindungen aus *Diäthylsulfoxyd*, *Diisobutylsulfoxyd* und *Aethylendiäthylsulfoxyd* in Gestalt von dickflüssigen Syrupen. — *Diisoamylsulfoxyd* ging beim Erhitzen mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht auf 150° theilweise in *Isoamylsulfosäure* über.

(1) JB. f. 1871, 894. — (2) Vgl. A. Saytzeff, JB. f. 1866, 528; f. 1867, 589; N. Grabowsky, JB. f. 1875, 274.

Beckmann hat auch das Verhalten derjenigen Sulfide, welche einen Säurerest und einen Alkylrest enthalten, gegen übermangans. Salze geprüft. Auf *Thiacetäsureäthyläther* (*Acetyläthylsulfid*) (1) wirkt übermangans. Kalium nur wenig ein, dagegen wird eine selbst verdünnte Lösung des Silbersalzes sofort entfärbt unter Bildung von *Essigsäure* und *Äthylsulfosäure*. Auf *Thiobenzoësäureisoamyläther*; (*Benzoylisoamylsulfid*) wirken die übermangans. Salze des Kaliums und Silbers selbst bei Wasserbadwärme nur wenig ein. Hingegen wird *Thiobenzoësäureäthyläther* (*Benzoyläthylsulfid*) (2) durch übermangans. Silber bei Gegenwart von Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in *Benzoësäure* und *Äthylsulfosäure* verwandelt. Auf *Thiacetäsureanhydrid* (*Diacetylsulfid*) (3) wirkt *Barymsuperoxyd* (4) unter Feuererscheinung ein. Bei der Verdünnung des Anhydrids mit der zehnfachen Menge Aether tritt erst nach einiger Zeit unter gelinder Wärmeentwicklung Reaction ein und es wird *Acetylsupersulfid* ( $C_2H_3O.S$ )<sub>2</sub> gebildet, wahrscheinlich nach der Gleichung :



#### Aromatische Alkohole.

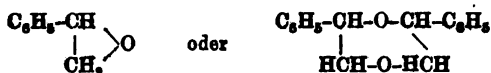
K. Kraut (5) erhielt durch Kochen von *Cuminalkohol* mit Zinkstaub gewöhnliches *Cymol* (6). Hierzu machen E. Paternò und P. Spica (7) eine Bemerkung.

A. Breuer und Th. Zincke (8) haben Ihre (9) Unter-

(1) Vgl. JB. f. 1868, 517. — (2) Tütscheff, JB. f. 1863, 433. — (3) Kekulé, JB. f. 1854, 435; f. 1862, 248. — (4) Vgl. die Untersuchungen von Brodie (JB. f. 1863, 317) über die Einwirkung von Barymsuperoxyd auf Essigsäureanhydrid. — (5) Ann. Chem. 1882, 222. — (6) Vgl. R. Meyer, JB. f. 1877, 878. — (7) Gazz. chim. ital. 8, 503. — (8) Ber. 1878, 72. — (9) JB. f. 1876, 480.

suchungen über *Hydrobenzoin* fortgesetzt. Hierüber ist schon im Bericht des vorigen Jahres (1) referirt worden.

Dieselben (2) haben die Untersuchungen von C. Wachendorff und Th. Zincke (3) sowie P. Hunaeus und Th. Zincke (3) über *Styrolenalkohol* fortgesetzt. Zunächst theilen Sie Versuche über die Darstellung desselben mit und gehen dann zu den aus ihm erhaltenen *Pinakolinen* über. Beim Kochen des Alkohols mit verdünnter Schwefelsäure (1 Schwefelsäure auf 5 Wasser) wird ein als  $\alpha$ -*Pinakolin* bezeichneter Körper von der Constitution :



erhalten, welcher durch Aether ausgezogen und nach dem Ausschütteln mit saurem schwefl. Natrium durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, ein dickes, schwach gelbliches, in Wasser unlösliches Oel bildet, welches unter 50 mm Druck bei etwa 260° siedet. Beim Kochen mit 20 procentiger Schwefelsäure, concentrirter Salzsäure, Acetylchlorid oder Benzoylchlorid geht es in das  $\beta$ -*Pinakolin* des Styrolenalkohols,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-COH}$  über, das mit dem von Radziszewsky aus phenylessigs. und ameisens. Calcium erhaltenen *Phenylacetaldehyd* identisch ist. Beide Pinakoline gehen beim Kochen mit Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, in einen bei 101 bis 101,5° schmelzenden *Kohlenwasserstoff*  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$  (Ausbeute 60 bis 70 Proc. der theoretischen) über, der aus Alkohol in feinen glänzenden Blättchen krystallisirt. Derselbe (4) ist mit den Wasserdämpfen flüchtig, in den bekannteren Lösungsmitteln leicht löslich und destillirt unzersetzt bei 345 bis 346°. — Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht derselbe in ein bei 109 bis 110° schmelzendes, aus Alkohol in goldgelben Nadeln krystallisirendes *Chinon*  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$  über, das leicht in Benzol, Chloroform, Eisessig und

(1) JB. f. 1877, 542. — (2) Ber. 1878, 1899. — (3) JB. f. 1877, 539. —

(4) Vgl. auch Ber. 1878, 1995 und bei Chinone in diesem Bericht.

Aether; schwer in Ligroin löslich ist und unzersetzt destillirt werden kann. Bei mehrstündigem Erhitzen mit wässriger schwefeliger Säure auf 120 bis 130° geht das Chinon in das *Chinhydron*  $C_{12}H_{10}O_4$  über, welches stahlblaue, undurchsichtige dicke Nadeln bildet, die leicht in heißem Benzol, weniger in Petroleumäther löslich sind. Alkohol löst es ebenfalls leicht auf, aber die Lösung enthält nur Chinon, selbst bei Gegenwart von schwefeliger Säure. Mit saurem schwefl. Natrium liefert das Chinon eine in feinen farblosen Nadeln krystallisierende Verbindung, welche leicht löslich in Wasser und Alkohol ist und nur langsam durch verdünnte Säuren zersetzt wird.

D. Pawlow (1) wies nach, daß *Pinakon* mit *Tetramethyläthylenglycol* identisch ist. — *Tetramethyläthylen* ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche sich mit Brom zu einem bei 140° unter Zersetzung schmelzenden *Tetramethyläthylendibromid*  $C_6H_{12}Br_2$  verbindet; aus letzterem wurde durch Silberacetat das Glycol erhalten. Dieses *Hexylen* siedet bei 73° (760 mm Barometerstand) und besitzt das spec. Gewicht 0,712. Das *Chlorhydrat* besteht aus einer nach Terpentin riechenden, öligen Flüssigkeit, welche bei 112° (ganzer Faden im Dampf; Barometerstand 749 mm bei 0°) siedet, bei 0° das spec. Gewicht 0,8966, bei 19° das spec. Gewicht 0,8784 besitzt, und die in der Kälte krystallinisch erstarrt. Das *Jodhydrat* siedet bei 140° und erstarrt beim Abkühlen zu langen feinen Nadeln; sein spec. Gewicht ist bei 0° = 1,3939, bei 19° = 1,3725. Durch Chromsäure wird das Hexylen bei Zimmertemperatur und langer Einwirkung zu *Aceton oxydirt*. — *Dimethylisopropylcarbinol*, aus dessen Jodür das beschriebene Hexylen erhalten wurde, siedet bei 117° (Barometerstand 744 mm bei 0°), schmilzt und erstarrt bei -14° und besitzt bei 0° das spec. Gewicht 0,8387, bei 19° 0,8232. Prjanischnikow hatte wahrscheinlich ein mit Amylalkohol verunreinigtes Product unter den Händen (2).

(1) *Mélanges phys. chim.* III, 45. — (2) *JB. f.* 1871, 421.

C. Engler (1) stellte *Thiobenzpinakon*  $(C_6H_5CHSC_6H_5)_2$  dar durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffschwefelammonium auf Benzophenon. Diese Verbindung ist identisch mit der von Behr (2) aus *Benzophenonchlorid* und Kaliumsulfhydrat erhaltenen; sie schmilzt bei  $151^\circ$  und wird durch molekulares Kupfer in alkoholischer Lösung in *Tetraphenyläthan* verwandelt. Das wirkliche *Thiobenzophenon*  $(C_6H_5)_2CS$  entsteht als Nebenproduct bei der Behr'schen Reaction und findet sich in den Mutterlaugen des Thiopinakons; es bildet sich auch bei Einwirkung von Kaliumsulfid auf *Benzophenonchlorid*. Thiobenzophenon krystallisirt in kleinen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt  $146,5^\circ$ ; von Kupfer wird es in alkoholischer Lösung (3) nicht angegriffen, durch Schwefelwasserstoff, vorzüglich durch nascenten, wird es unter gleichen Verhältnissen in das Thiopinakon übergeführt. Das letztere erhielt Engler auch bei Einwirkung von Schwefelkalium auf das *Chlorid* des *Benzhydrols* und von *Schwefelphosphor* auf *Benzhydrol* selbst, im letzten Falle neben *Diphenylmethylsulfhydrat*. Dieses, ein nicht destillirbares Oel, lässt sich durch Aether zum Theil von jenem trennen, in ätherischer Lösung giebt es mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag von der Formel  $[(C_6H_5)_2CHS]_2Hg$ . — Durch Chromsäure werden das Thioketon sowohl wie das Thiopinakon zu Benzophenon oxydirt. — Die Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Benzophenon ist erst nach mehreren Wochen beendet; die alkoholische Flüssigkeit muss immer von Neuem mit Schwefelwasserstoff gesättigt werden.

(1) Ber. 1878, 922; vgl. „Tetraphenyläthan“. — (2) JB. f. 1872, 468. —

(3) Bei Anwendung nicht absoluten Alkohols entsteht in geringer Menge *Tetraphenyläthan*.



## Phenole.

N. Menschutkin (1) hat für die *Anfangsgeschwindigkeiten und Grenzen* (vgl. Alkohole der Fettreihe in diesem Bericht S. 513) von *Phenolen* folgende Zahlen gefunden :

|                              | Anfangsgeschwindigkeit | Grenze |
|------------------------------|------------------------|--------|
| Phenol . . . . .             | 1,45                   | 8,64   |
| Parakresol . . . . .         | 1,40                   | 9,54   |
| Thymol . . . . .             | 0,55                   | 2,46   |
| $\alpha$ -Naphthol . . . . . | ?                      | 6,16.  |

Hiernach verhalten sich die Phenole wie ungesättigte tertiäre Alkohole.

P. Degener (2) hat eine Reihe von Versuchen über die Ausbeute an *Phenol* beim Schmelzen von Benzolsulfosäure mit Alkali unter verschiedenen Verhältnissen angestellt. Er hat gefunden, daß die intensivste Phenolbildung bei ausschließlicher Anwendung von Kali stattfindet und daß die Menge des Phenols proportional der Temperatur und der Quantität jenes Alkalis wächst. Unter sonst gleichen Bedingungen geht die Umsetzung bei Anwendung von Natron in ungemein geringerem Maße vor sich, steigert sich jedoch auch mit erhöhter Temperatur und mit vermehrtem Natronzusatz. Bei gleichzeitiger Anwendung von Kali und Natron ist die Ausbeute an Phenol allerdings größer als bei alleinigem Gebrauch von Natron, bleibt aber weit hinter der zu erwartenden mittleren Ausbeute zurück. Die beste Ausbeute (96,23 Proc. der theoretischen) wurde beim Schmelzen von 1 Mol. benzolsulfos. Kalium mit 6 Mol. Kali bei 252° erhalten.

E. Baumann (3) hat Seine (4) Untersuchungen über die Aetherschwefelsäuren der Phenole ausführlich mitgeteilt. Um das *phenolschwefels. Kalium* aus Pferdeharn zu gewinnen, werden 50 bis 100 l des letzteren zum Syrup eingedampft und dann mit 90procentigem Alkohol aufgenommen; der wieder zum

(1) Ber. 1878, 2151. — (2) J. pr. Chem. [2] 17, 394. — (3) Ber. 1878, 1907; Zeitschr. f. physiol. Chem. 2, 385. — (4) JB. f. 1876, 449 u. 929.

Syrup verdunstete Auszug wird mehrere Tage lang einer möglichst niederen Temperatur (am besten unter  $0^{\circ}$ ) ausgesetzt; die Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit zu einem dünnen Krystallbrei, der nach dem Absaugen durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Aus den dabei erhaltenen Mutterlaugen wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol phenolschwefels. Kalium gewonnen, dem aber immer noch mehr oder weniger *kresolschwefels. Kalium* beigemengt ist, das den Hauptbestandtheil der aus Pferdeharn erhaltenen Krystalle ausmacht. — Vollkommen rein kann es jedoch aus dem Harn von Menschen oder Hunden, welche mit Phenol behandelt wurden, erhalten werden. Zu diesem Zweck werden 8 bis 10 l zum Syrup verdunstet, der Rückstand mit 96 procentigem Alkohol aufgenommen, die Lösung mit alkoholischer Oxalsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht, versetzt und das Filtrat davon nach Zusatz von Aetzkali eingedampft und in der Kälte der Krystallisation überlassen. — Um das *phenolschwefels. Kalium* künstlich darzustellen, werden 100 Thl. Phenol mit 60 Thl. Kaliumhydroxyd und 80 bis 90 Thl. Wasser in einem geräumigen Kolben erhitzt, dann auf 60 bis  $70^{\circ}$  erkalten gelassen und 8 bis 10 Stunden bei 60 bis  $70^{\circ}$  mit 125 Thl. Kaliumpyrosulfat digerirt. Der Inhalt des Kolbens wird nun mit siedendem Alkohol von 95 Proc. extrahirt und heiß filtrirt. Das Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einem Brei glänzender Krystallblättchen von phenolschwefels. Kalium, das durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. Die Ausbeute beträgt 25 bis 30 Proc. des angewandten Phenols. — Das phenolschwefels. Kalium löst sich in 7 Thl. Wasser von  $15^{\circ}$ , in kaltem absolutem Alkohol ist es kaum, in kochendem etwas leichter löslich, aus heißem Weingeist krystallisirt es in kleinen, glänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen, aus Weingeist von 60 Proc. in großen wasserhellen, rhombischen Tafeln. Beim Aufbewahren an feuchter Luft, beim Kochen der wässerigen Lösung mit starken Mineralsäuren, selbst bei längerer Einwirkung von Essigsäure, sowie auch beim Erhitzen mit Wasser über  $100^{\circ}$  in geschlossenen Gefäßen wird es in Phenol und Kaliumdisulfat zerlegt ( $C_6H_5 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OK +$

$\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{KHSO}_4$ ). Gegen Alkalien zeigt es sich in wässriger oder alkoholischer Lösung sehr beständig und wird nur langsam zersetzt. Beim Erhitzen für sich gegen 150 bis 160° wird es fast vollständig in das isomere *phenol-p-sulfos. Kalium* umgewandelt. — Die freie *Phenolschwefelsäure* ist so wie ihr *Natriumsalz* sehr unbeständig. — Das ebenfalls im Pferdeharn vorkommende *kresolschwefels. Kalium* (siehe oben) ist etwas schwerer in Wasser und Alkohol löslich als die entsprechende Verbindung der Phenolschwefelsäure, zeigt aber gegen Wasser, Säuren und Alkalien dasselbe Verhalten, nur zersetzt es sich beim Aufbewahren rascher und wird auch bei der Fäulnis des Pferdeharnes allmählich gespalten. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht *p-Oxybenzoesäure*. (Das *Kaliumsalz* der *Orthokresolschwefelsäure* aus reinem Orthokresol und Kaliumpyrosulfat dargestellt bildet gleichfalls glänzende Blättchen, die in Wasser und Alkohol etwas leichter löslich als die Paraverbindung sind.) Die trocknen Kaliumsalze der Kresolschwefelsäuren gehen beim Erhitzen auf 140 bis 150° in Sulfosäuren über, deren Lösungen durch Eisenchlorid tief blau gefärbt werden. — *Resorcin* liefert mit Kaliumpyrosulfat eine *Mono-* und *Diäthersäure*. Zur Darstellung derselben werden in eine Lösung von 20 Thl. Aetzkali in 25 Thl. Wasser 20 Thl. Resorcin eingetragen und die erkaltete Mischung mehrere Stunden mit 45 Thl. Kaliumpyrosulfat geschüttelt, dann auf dem Wasserbade erwärmt und mit nicht mehr als dem doppelten Volumen 90 procentigen Alkohols extrahirt. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt und so das diätherschwefels. Salz ausgefällt, während das Salz der Monoäthersäure in den Mutterlaugen bleibt. — Das *resorcindiätherschwefels. Kalium* ist leicht löslich in Wasser; es krystallisirt in wasserfreien farblosen feinen Nadeln und giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid keine Reaction. Beim Eindampfen mit Essigsäure wird es nicht verändert, mit Salzsäure tritt Spaltung in Resorcin und Schwefelsäure ein. Das *Baryumsalz*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_4)_2\text{Ba}$  wird aus seiner wässrigen Lösung durch Alkohol in weissen Nadeln gefällt und wird durch Salzsäure ebenfalls leicht zersetzt. — Das

*resorcinmonoätherschwefels.* *Kalium* krystallisirt aus Alkohol in dünnen farblosen Tafeln, aus Wasser in Zwillingskrystallen, die dem asymmetrischen System angehören. Das Salz wird leicht schon beim Stehen der wässerigen Lösung oder Erwärmen mit verdünnter Essigsäure zersetzt. Mit Eisenchlorid wird es violett gefärbt. — Das auf analoge Weise erhaltene *Kaliumsalz* der *Brenzcatechindiätherschwefelsäure* ist ein in absolutem Alkohol unlösliches Krystallpulver, dessen wässerige Lösung mit Eisenchlorid keine Farbenreaction zeigt, das *Kaliumsalz* der *Monoätherschwefelsäure des Brenzcatechins* krystallisirt nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung in glänzenden Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind; die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Das *Kaliumsalz* der *Monoätherschwefelsäure des Hydrochinons* krystallisirt in rhombischen Tafeln. — Das *Kaliumsalz* der *Pyrogallolmonoätherschwefelsäure*  $C_6H_3\langle\begin{smallmatrix} (OH)_3 \\ O \end{smallmatrix}.SO_2.OH$  wird gebildet, wenn 25 Thl.

Pyrogallol in eine abgekühlte Lösung von 33 Thl. Aetzkali in dem gleichen Gewichtstheil Wasser eingetragen, dann unter Schütteln mit 70 Thl. fein gepulvertem Kaliumpyrosulfat versetzt und 2 bis 3 Stunden bei 60° digerirt werden. Darauf wird die Masse mit Schwefelsäure so lange versetzt, bis sie nur noch schwach alkalisch reagirt und mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols extrahirt, sodann aus dem Filtrat mit absolutem Alkohol zuerst ein in Flocken sich absetzender Niederschlag und endlich das Kaliumsalz ausgefällt. Dieses ist luftbeständig, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich, krystallisirt in farblosen Nadeln und wird durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Pyrogallol und Schwefelsäure gespalten. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine sattgrüne Färbung, die durch Alkali zuerst in eine blaue, dann in eine violette übergeht. — *Salicylsäureätherschwefelsaures Kalium*  $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} COOK \\ O \end{smallmatrix}.SO_2.OK$ , aus 10 Thl. Salicylsäure, 8 Thl. Aetzkali, 25 Thl. Wasser und 17 Thl. Kaliumpyrosulfat erhalten, ist luftbeständig, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht löslich

und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Es wird durch Säuren, selbst Essigsäure, sehr leicht zerlegt, bei 180 bis 190° wird es in *Salicylid* und andere anhydridartige Verbindungen der Salicylsäure und schwefels. Kalium zerlegt. — *m-Oxybenzoesäureätherschwefels. Kalium* krystallisirt aus der alkoholischen Lösung nach Zusatz von Aether in farblosen, in feuchter Luft zerfließlichen Nadeln. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es zersetzt; bei 220 bis 225° schmilzt es unter Zersetzung und wird in schwefels. Kalium und eine harzige, in Wasser und Alkohol unlösliche Substanz verwandelt, die eine dem *Salicylid* entsprechende Verbindung zu sein scheint. — *p-Oxybenzoesäureätherschwefels. Kalium* bildet glänzende Blättchen, die erst bei 250° Zersetzung erleiden, unter Bildung von schwefels. Kalium und gelben, in Wasser unlöslichen amorphen Substanzen. — Bei der Einwirkung von pyroschwefels. Kalium auf eine concentrirte alkalische Lösung von *Gallussäure* wird zunächst das Kaliumsalz einer *Monätherschwefelsäure*  $C_6H_2(OH)_3 \cdot O \cdot SO_3K$  COOK gebildet. Dasselbe krystallisirt in feinen Nadeln, ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich. Die wässrige Lösung desselben zeigt gegen Eisenchlorid dasselbe Verhalten, wie das entsprechende Salz der Pyrogallussäure, mit dem Unterschiede, daß die in den neutralen Lösungen durch Eisenchlorid bewirkte Färbung blaugrün, wie bei Protocatechusäurelösungen erscheint.

E. Uhlemann (1) erhielt bei der Darstellung von *m-Chlorphenol* nach der Methode von Beilstein und Kurbatow (2) geringe Ausbeuten, weil das schwefels. Diazochlorbenzol durch Aether nur unvollständig gefällt wird. Bessere Resultate erhielt Er jedoch dadurch, daß Er aus salpeters. Diazochlorbenzol und Quecksilberchlorid ein *Quecksilberdoppelsalz* darstellte und letzteres (feine weiße, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter lösliche Nadeln) durch Kochen mit Wasser zerlegte. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde das Reactionsproduct mit Natronlauge behandelt, das alkalische Filtrat

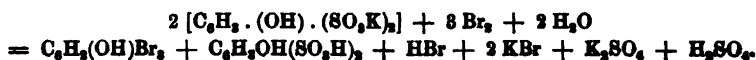
(1) Ber. 1878, 1161. — (2) JB. f. 1874, 728.

mit Säure versetzt und das Phenol mit Aether ausgezogen. Es siedet bei 211 bis 212° und erstarrt beim Abkühlen zu einer aus weissen Nadeln bestehenden Krystallmasse, welche nach dem Abpressen bei 28,5° schmilzt. Durch Eintragen von Metachlorphenol in abgekühlte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,42, Fällen mit Wasser und Destillation des Niederschlages mit Wasserdampf erhält man ein Nitroproduct, das im Wesentlichen aus dem von Laubenheimer (1) durch Kochen von Dinitrochlorbenzol  $C_6H_5Cl_2NO_2[3]NO_2[4]$  mit Natronlauge dargestellten *Nitrochlorphenol*  $C_6H_5.OH[1]Cl[3]NO_2[6]$  besteht. Zur Reindarstellung dieses Körpers wurde das Rohproduct in das Natriumsalz übergeführt, dieses umkrystallisirt und aus dem reinen Salz das Phenol wieder abgeschieden. Bequemer erhält man dasselbe Nitrochlorphenol, wenn man salpetrige Säure in die wässrige Lösung des salpeters. Metachloranilins einleitet und die Flüssigkeit darauf der Destillation unterwirft. — Der aus dem Silbersalz durch Erwärmen mit Jodmethyl dargestellte *Nitrochlorphenolmethyläther*  $C_6H_5Cl(NO_2)O.CH_3$  krystallisirt aus Alkohol in langen flachen, schwach gelblichgrün gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkte 70,5°. Aus der Lösung in alkoholischem Ammoniak scheidet er sich dagegen in kleinen glänzenden Prismen aus. In Aether und heissem Alkohol ist er leicht löslich. — Wird der Methyläther mit alkoholischem Ammoniak 10 Stunden lang auf 180° erhitzt, so geht er in *Nitrochloranilin*  $C_6H_5.NH_2[1]Cl[3]NO_2[6]$  vom Schmelzpunkte 123,5° über.

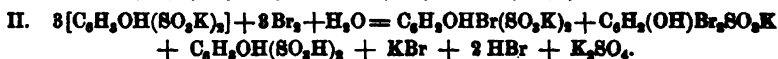
F. Beilstein (2) erhielt beim Einleiten von überschüssigem Chlor in eine Lösung von 1 Thl. *m-Chloracetanilid* in 4 Thl. Essigsäure (90 procentig) *Perchlorphenolchlorid*  $C_6Cl_5(OH)Cl_2$ . Um es zu reinigen wird die essigs. Lösung mit Wasser versetzt und der Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit 50 procentiger Essigsäure von niedriger gechlorten Acetaniliden befreit. Das Ungelöste übergießt man mit Schwefelkohlenstoff, welcher das neue Chlorid sofort auflöst und Tetrachloracetanilid

hinterläßt. Die Schwefelkohlenstofflösung wird abdestillirt und hinterläßt stark gefärbte Krystalle, welche man mit Alkohol wäscht und dann wiederholt aus Ligroin umkrystallisirt. Das *Perchlorphenolchlorid* bildet grofse dicke farblose, bei 78,5 bis 80° schmelzende Säulen, die äufserst leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, sehr schwer in 50procentiger Essigsäure löslich sind. Beim Kochen mit Alkohol liefert es das bei 183 bis 184° schmelzende *Perchlorphenol*.

M. v. Schmidt (1) erhielt bei der Einwirkung von *überschüssigem Brom auf phenoldisulfos. Kalium-Tribromphenol* neben Bromkalium, Kaliumsulfat, Bromwasserstoff, Schwefelsäure und freier Disulfosäure :



Derselbe (2) studirte die Einwirkung von *Brom* (1 Mol.) *auf phenoldisulfos. Kalium* (1 Mol.) und fand, daß dieselbe nach folgenden beiden Gleichungen verläuft :



Das *Kaliumsalz der Dibromphenolsulfosäure*, welches Schmidt für identisch mit dem von Senhofer (3) dargestellten *dibromphenol-o-sulfos. Kalium* (Senhofer nennt es dibromphenol-metasulfos. Kalium) hält, krystallisirt zuerst heraus. Durch Eindampfen der Mutterlauge, Versetzen mit Alkohol, Abpressen und Umkrystallisiren des Niederschlages wird das *Kaliumsalz der Monobromphenoldisulfosäure* in weissen rhombischen Tafeln erhalten. Die aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzte und im Vacuum über Schwefelsäure in Krystallen erhaltene *Säure*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrS}_2\text{O}_7$  ist leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich. Sie liefert, wie ihr Kaliumsalz, mit Eisenchlorid eine rubinrothe Färbung, mit Salpetersäure beim

(1) Ber. 1878, 852; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 1. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 1; Ber. 1878, 852. — (3) JB. f. 1870, 786.

Erwärmen Pikrinsäure. — Das *Baryumsalz*  $C_6H_2BrS_2O_7Ba$  +  $2H_2O$  bildet weiße mikroskopische Tafeln, das *Bleisalz*  $C_6H_2BrPbS_2O_7$  mikroskopische Nadeln. Das *Silbersalz*  $C_6H_2BrS_2O_7Ag$  wird als ein deutlich krystallinisches Pulver (mikroskopische kurze rhombische Säulen oder Tafeln) gefällt, wenn man die Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat versetzt und zum Kochen erhitzt. — Ueberschüssiges Brom führt die Phenoldisulfosäure in *Tribromphenol* (siehe dieses in diesem Bericht) über.

M. Goldstein (1) hat beobachtet, daß die relative Ausbeute der isomeren *Nitrophenole* bei der Behandlung des Phenols mit Salpetersäure von der Temperatur abhängig ist; bei niedrigerer Temperatur wird mehr von dem nicht flüchtigen (*p-Nitrophenol*), bei höherer mehr von dem flüchtigen (*o-Nitrophenol*) erhalten. Blausäure und Ammoniak (2) soll nach Ihm hierbei nicht gebildet werden.

A. Bantlin (3) hat Seine (4) Untersuchungen über das von Ihm und Fittig entdeckte *m-Nitrophenol* fortgesetzt. Zur Darstellung löst Er Metanitrilanilin in so viel verdünnter Schwefelsäure, daß beim Abkühlen ein dicker Krystallbrei von schwefels. Salz entsteht, läßt unter guter Abkühlung und stetem Umschütteln eine concentrirte Lösung von Kaliumnitrit bis zur völlig klaren Lösung zufließen und zersetzt die gebildete Diazoverbindung durch Kochen mit viel verdünnter Schwefelsäure (auf 10 g Nitranilin  $1\frac{1}{2}$  l Schwefelsäure von der Concentration 1 : 10). Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird wie schon früher angegeben das durch Filtration von dunkeln Harzen getrennte Filtrat mit Aether extrahirt und der nach dem Verjagen des Aethers bleibende Rückstand aus Aether oder concentrirter Salzsäure umkrystallisirt. Früheren Angaben ist hinzuzufügen, daß es aus Aether in dicken schwefelgelben Krystallen, aus Schwefelkohlenstoff federartig

(1) Ber. 1878, 1943 (Corresp.). — (2) Fritzsche (In der JB. f. 1857, 458 erwähnten Abhandlung). — (3) Ber. 1878, 2099. — (4) JB. f. 1874, 465; f. 1875, 426; f. 1877, 549.



krystallisirt; aus heifs concentrirten wässerigen Lösungen fällt es als hellgelbes Oel aus, das erst bei circa 60° erstarrt, beim Verdunsten einer kalten wässerigen Lösung krystallisirt es in langen Nadeln. Unter gewöhnlichem Druck läßt es sich nicht, bei 70 mm aber unersetzt destilliren und siedet dann bei einer Temperatur von 194°. Das *Kaliumsalz* krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in orangefarbigem glatten Nadeln, die bei 100° wasserfrei und dunkelroth werden. — Das *Silbersalz* fällt aus concentrirten Lösungen des Kaliumsalzes auf Zusatz von salpeters. Silber als braunrother Niederschlag aus, der sich beim Kochen zersetzt. — Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Alkohol und Jodmethyl am Rückflußkühler entsteht das in Wasser unlösliche, mit den Wasserdämpfen leicht flüchtige *Metanitroanisol*, das aus Alkohol in farblosen platten, bei 38° schmelzenden Nadeln anschießt und bei 254° unersetzt siedet. — Das auf analoge Weise erhaltene *Metanitrophenetol* schmilzt bei 34° und siedet bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung bei 264°, bei 70 mm Druck bei 169°.

W. Staedel und G. Damm (1) stellten aus dem von Brunck (aus o-Nitrophenol und Brom) dargestellten, bei 88° schmelzenden *Monobrom-o-nitrophenol* (2) durch Erwärmen des Silbersalzes mit Jodmethyl ein *Monobrom-o-nitroanisol*  $C_6H_4Br(NO_2)O \cdot CH_3$  (3) dar, welches aus Aether in etwas gelblichen breiten und langen, bei 88° schmelzenden Säulen krystallisirt. — Beim Eintragen dieser Verbindung in eine siedende Mischung von Zinn und Salzsäure bildet sich leicht das *Chlorhydrat* des *Monobrom-o-amidoanisols* (oder *Monobrom-o-anisidins*) und scheidet sich nach dem Erkalten der heifs filtrirten Lösung in Form schöner weißer Nadeln aus. In heißem Alkohol ist die Verbindung leicht löslich, bräunt sich jedoch ein wenig; sie läßt sich aus angesäuertem Wasser umkrystallisiren.

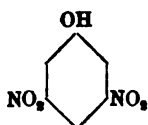
(1) Ber. 1878, 1750. — (2) JB. f. 1867, 618. — (3) Eine Verbindung von der gleichen Zusammensetzung ist von Griess durch Kochen des *Diazo-nitro-anisolverbromids* mit Alkohol dargestellt worden.

M. Goldstein (1) empfiehlt zur Darstellung des *Dibrom-nitrophenols* (2), ohne zu erwärmen so lange frisch bereitete wässrige Bromlösung zu einer alkalischen Nitrophenollösung zu setzen, als noch eine Trübung entsteht. Der Niederschlag besteht aus reiner, nach einmaligem Umkrystallisiren bei 117 bis 117,5° schmelzender Substanz.

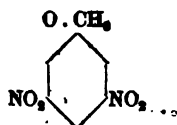
Nach Bantlin (s. S. 545) wird Metanitrophenol durch Zinn und Salzsäure leicht zu *m-Amidophenol* reducirt, dessen salza. Salz in Wasser sehr leicht löslich ist, durch concentrirte Salzsäure nicht gefällt werden kann und in Lösung an der Luft Zersetzung erleidet. In trockenem Zustande ist es beständig. — Das schwefels. Salz des Metaamidophenols liefert beim Versetzen mit Kaliumnitrit und Erwärmen der Lösung *Rosorcin*. — Die Ueberführung des Nitrophenols mit rauchender Salpetersäure beim Kochen in *Styphninsäure* (3) verläuft quantitativ. — Beim gelinden Erwärmen von Nitrophenol mit dem gleichen Gewichte Salpetersäure von 1,8 spec. Gewicht entsteht neben den schon früher (4) beschriebenen  $\gamma$ - und  $\delta$ -*Dinitrophenolen* noch eine dritte isomere Verbindung (*ε-Dinitrophenol*). Um diese Körper zu trennen stellt Bantlin (5) jetzt die Baryumsalze dar und unterwirft dieselben zunächst der fractionirten Krystallisation. Hierbei krystallisiren die Salze von  $\gamma$ - und  $\epsilon$ - in rothen Krusten heraus, während das  $\delta$ -Salz nebst einem noch nicht näher untersuchten *Doppelsalz*, das mit Säuren  $\delta$ -Dinitrophenol und salpetrige Säure liefert, in den Mutterlaugen bleibt. Die Salze von  $\gamma$ - und  $\epsilon$ - werden entweder durch Auskochen mit Alkohol, in welchem das  $\gamma$ -Salz viel leichter löslich ist, von einander getrennt, oder es werden die in Freiheit gesetzten Dinitrophenole mit den Wasserdämpfen destillirt; hierbei destillirt  $\gamma$ - über, während  $\epsilon$ - zurückbleibt. — Frühere Angaben über  $\gamma$ -*Dinitrophenol* vervollständigt Bantlin durch Mittheilungen über einige Salze desselben. Das *Kaliumsalz* krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in dicken hellrothen,

(1) Ber. 1878, 1948 (Corresp.). — (2) Brunck, JB. f. 1867, 618. — (3) JB. f. 1877, 549. — (4) JB. f. 1875, 426. — (5) Ber. 1878, 2099.

beim Trocknen scharlachroth werdenden Nadeln. — Das *Baryumsalz* mit 3 Mol. Krystallwasser bildet aus dünnen braunen Nadelchen bestehende Warzen mit schönem Sammetglatze, mit 2 Mol. Krystallwasser hellrothe, schwerer lösliche faserige Krystalle, die trocken rothbraun sind. — Im Schmelzröhrchen bildet sich schon vor dem Schmelzen des  $\gamma$ -Dinitrophenols ein rother Anflug. — Das aus dem  $\gamma$ -Kaliumsalz mit Jodmethyl erhaltene  $\gamma$ -Dinitroanisol krystallisirt aus Alkohol in flachen hellgelben Nadeln, die bei  $96^{\circ}$  schmelzen. Es siedet unersetzt über  $360^{\circ}$  und ist mit den Wasserdämpfen leicht flüchtig. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $170^{\circ}$  liefert es eine in braunen Nadeln krystallisirende Verbindung, aus der mit salpetrig. Alkohol unter Stickstoffentwicklung *m*-Dinitrobenzol erhalten wurde. — Aus letzterer Reaction folgt, daß dem  $\gamma$ -Dinitrophenol resp. -anisol die Schemata



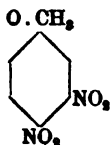
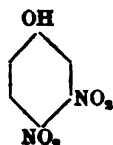
resp.



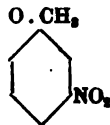
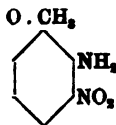
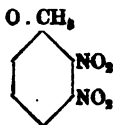
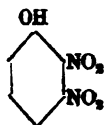
zukommen. — Das mit den Wasserdämpfen nicht flüchtige  $\delta$ -Dinitrophenol ist sehr leicht in Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus Wasser in farblosen langen, seidglänzenden, bei  $134^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, die nach kurzer Zeit zu einem sandigen Pulver zerfallen. Unter Wasser schmilzt es schon bei 50 bis  $60^{\circ}$ , beim Erhitzen im Röhrchen zeigt es einen grünen Anflug. — Das  $\delta$ -Kaliumsalz bildet rothe, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, das *Baryumsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in rothbraunen Prismen mit 3 Mol. Krystallwasser. — Das  $\delta$ -Dinitroanisol krystallisirt in feinen goldgelben Nadeln, die bei  $70^{\circ}$  schmelzen und mit den Wasserdämpfen weniger leicht flüchtig als die  $\gamma$ -Verbindung sind. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $190^{\circ}$  liefert es ein in braunen Nadeln krystallisirendes, in gelben Blättchen sublimirendes, bei

$129^{\circ}$  schmelzendes Nitroanisidin  $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ NH_2 \\ O.CH_3 \end{array} \right.$  welches beim Be-

handeln mit salpetrigs. Alkohol in *p*-Nitroanisol (1) übergeht; den Schmelzpunkt des letzteren findet Er bei 52°, den Siedepunkt bei 274°. — Für die Constitution des  $\delta$ -Dinitrophenols und der daraus abgeleiteten Verbindungen ergeben sich folgende Formeln :



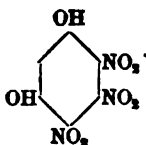
$\epsilon$ -Dinitrophenol krystallisirt aus Alkohol in dicken gelben Krystallen, aus Wasser in gelben, schwer löslichen, bei 144° schmelzenden Nadelchen. Im Schmelzröhrchen zeigt sich ein rother Anflug. — Das  $\epsilon$ -Kaliumsalt ist in Alkohol schwerer löslich als  $\gamma$ - und  $\delta$ - und krystallisirt aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser in gelben Nadeln, die beim Trocknen dunkelroth werden. — Das Baryumsalt ist in Wasser und Alkohol schwerer löslich als  $\gamma$ - und  $\delta$ - und krystallisirt in schönen braunen Nadeln mit Sammetglanz ohne Krystallwasser. —  $\epsilon$ -Dinitroanisol krystallisirt aus Alkohol in dicken, farblosen, bei 118° schmelzenden Tafeln. Mit alkoholischem Ammoniak giebt es ein in langen gelben Nadeln krystallisirendes, bei 76° schmelzendes Nitroanilidin, aus dem mit salpetrigs. Alkohol *m*-Nitroanisol entsteht. Mit Zugrundelegung der von Laubenheimer (2) beobachteten Thatsache, daß die Orthodinitroverbindungen beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak eine Nitrogruppe gegen NH<sub>2</sub> austauschen und der bei dem  $\delta$ -Dinitrophenol gemachten Erfahrungen stellt Bantlin für das  $\epsilon$ -Dinitrophenol und dessen Abkömmlinge folgende Constitutionsformeln auf :



da nun alle drei Dinitrophenole, welche aus Metanitrophenol

(1) Brunek, JB. f. 1867, 619. — (2) JB. f. 1876, 982; Ber. 1878, 1155.

entstehen, bei der Behandlung mit Salpetersäure in *Scyphinsäure* (Trinitroresorsin) übergehen, so müßte der letzteren die Formel



zukommen.

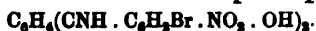
P. T. Austen (1) hat das von Körner (2) dargestellte *p*-Brom- $\beta$ -dinitrophenol  $C_6H_2(OH)_{[1]}NO_{2[2]}Br_{[4]}NO_{2[6]}$  aus *p*-Dibrom- $\beta$ -dinitrobenzol (3) mittelst Kaliumnitrit erhalten. Man operirt derart, daß man 15 Thl. Dibromdinitrobenzol wechselweise mit heißem Wasser und Alkohol zu 150 Thl. verdünnt, sodann 1 Thl. Kaliumnitrit einträgt und damit heftig kocht. Das Rohproduct wird anfänglich durch Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff und sodann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Nach Austen schmilzt der reine Körper bei  $71^\circ$ ; durch rauchende Salpetersäure verwandelt er sich in Pikrinsäure. Das *Silbersalz* (aus dem Ammoniumsalz)  $C_6H_2(NO_2)_2BrOAg$  bildet glänzend rothe Nadeln, die in kochendem Wasser schwierig, in Alkohol leichter löslich sind. Das *Kaliumsalz* ist dem vorhergehenden äußerlich ähnlich und schwierig in heißem Wasser löslich. Das *Baryumsalz*  $(C_6H_2(NO_2)_2BrO)_2Ba$  zeigt safrangelbe, ziemlich in Wasser und Alkohol lösliche, das *Ammoniumsalz*, von ähnlichen Lösungsverhältnissen, rothe seideglänzende, das *Kupfersalz* (mittelst kohlen. Kupfers in alkoholischer Lösung) kurze, braune glänzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol nicht, aber ziemlich löslich in Eisessig sind.

H. N. Morse (4) hat bemerkt, daß bei der *Reduction* von *o*- und *p*-Nitrophenol mit Zinn und Eisessig sogleich die entsprechenden Acetylamidophenole  $C_6H_4.OH.NH.C_2H_3O$  ge-

(1) Sill. Am. J. [3] 18, 46. — (2) JB. f. 1866, 575; f. 1874, 461; f. 1877, 584. — (3) JB. f. 1876, 385. — (4) Ber. 1878, 232.

bildet werden. Die *Orthoverbindung* ist mit der von Ladenburg (1) früher auf andere Weise erhaltenen identisch. — Das *p-Acetylamidophenol* krystallisirt in großen weißen Prismen, welche dem monoklinen Systeme angehören. Es ist in kaltem Wasser nicht, in heißem und Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt bei 179°. Durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure wird es in das salzs. Salz des Paramidophenols und Essigsäure verwandelt. — Diese Methode ist für die Darstellung der betreffenden Verbindungen in großen Quantitäten sehr geeignet.

A. Baeyer und J. B. Burkhart (2) erhielt durch dreistündiges Erhitzen von *Phenolphtalein* mit 10 Thl. wässerigem Ammoniak auf 160 bis 170° das Ammoniaksalz des *Düimidophtaleins des Phenols*  $C_6H_4(CNH.C_6H_4OH)_2$ , aus dem die freie Düimido-Verbindung auf Zusatz von Säure als gelblicher amorpher Niederschlag ausgeschieden wird, der durch Thierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt und aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt werden kann. Sie ist in kochendem Wasser etwas löslich, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, wenig in Benzol oder Chloroform und krystallisirt in farblosen kleinen, spitzen Nadeln, die bei 265 bis 266° schmelzen. Von Alkalien wird sie ohne Färbung, von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure bei 100° entsteht wieder Phenolphtalein und Ammoniak. — In analoger Weise wird das *Tetrabromphtalein* beim Erhitzen mit der zehnfachen Menge wässerigen Ammoniaks während 3 Stunden bei 160 bis 180° in das bei 280° schmelzende *Tetrabromdüimidophenolphtalein*  $(C_6H_4(CNH.C_6H_2Br_2OH)_2$  übergeführt, aus dem mit Essigsäureanhydrid eine in farblosen Nadeln krystallisirende, bei 241° schmelzende *Tetraacetylverbindung*  $C_6H_4\left(C\begin{smallmatrix} \text{NC}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{O.C}_2\text{H}_5\text{O} \end{smallmatrix}\right)_2$  gebildet wird; mit salpetriger Säure liefert die gebromte Imidosubstanz in alkoholischer Lösung das in kleinen gelben Krystallen erhaltene *Dibromdinitrodüimidophenolphtalein*



*Brom-o-anisidin*  $C_6H_5O \cdot CH_{3[1]}NH_{2[2]}Br_{[4 \text{ oder } 6]}$  krystallisirt nach der Angabe von W. Städel und G. Damm (1) aus Aether, Alkohol, oder am besten aus Benzol in schönen, compacten, prismatischen Krystallen, die bei 97 bis 98° schmelzen. Durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu der alkoholischen Lösung der Base erhält man das *Sulfat* resp. *Nitrat* als schön krystallirte nadelförmige Niederschläge. — Durch Reduction des von Körner (2) dargestellten *Dibrom-o-nitroanisols* mit Zinn und Salzsäure entsteht das Chlorhydrat des *Dibrom-o-anisidins*, welches aus Alkohol oder salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden kann. Die freie Base  $C_6H_5O \cdot CH_{3[1]}(NO_2)_{[2]}Br_{[4]}Br_{[6]}$  ist ein dickes, bei niedriger Temperatur nicht erstarrendes Oel. Das *Chlorhydrat*, das bei 177° unter Zersetzung schmelzende *Sulfat*, das *Nitrat* und das bei 147 bis 148° unter Gasentwicklung und Bildung eines krystallinischen Sublimats schmelzende *Oxalat* bilden Nadeln.

J. Bendix (3) hat durch Schmelzen von salzs. Orthoamidophenol mit dem gleichen Gewicht Schwefelcyankalium nach der Methode von Hofmann (4) *Orthooxyphenylsulfoharnstoff*  $C_6H_4(OH)NH \cdot CS \cdot NH_2$  erhalten. Derselbe ist fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt in weissen, bei 161° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen. In Alkalien ist er ohne Veränderung löslich; mit Salzsäure liefert er ein in feinen verfilzten Nadeln krystallisirendes Salz, das mit Platinchlorid ein gelbes *Platindoppelsalz* von der Formel  $(C_6H_4(OH)NH \cdot CS \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$  giebt. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur wird der Sulfoharnstoff in das von Dünner (5) dargestellte *Oxyphenylsenföl* verwandelt. — Durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd tritt Entschwefelung ein und es wird durch Abdampfen der alkoholischen Lösung ein in grossen weissen, bei 129 bis 130° schmelzenden Tafeln krystallisirender Körper erhalten, der sich

(1) Ber. 1878, 1750; vgl. S. 546. — (2) JB. f. 1875, 337. — (3) Ber. 1878, 2262. — (4) JB. f. 1849, 356 (schwefelcyanwasserstoffsäures Anilin liefert *Sulfocarbanilid*). — (5) JB. f. 1876, 762.

in Wasser, Alkohol und Aether bei weitem leichter als der Sulfharnstoff löst. In kalter Natronlauge ist er unlöslich, beim Erwärmen mit derselben wird er unter Bräunung zersetzt. In salz. Lösung liefert er ein schönes gelbes Platindoppelsalz. Er besitzt die Zusammensetzung  $C_7N_2H_6O$  (Phenylharnstoff) und entweder die Constitution  $C_6H_5\langle\begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix}\rangle CO$  oder  $C_6H_5=N.CO.NH_2$ .

H. Beckurts und R. Otto (1) fanden, daß bei der Einwirkung von *Schwefelsäuremonochlorhydrin* auf *Thiophenol* (*Phenylsulfhydrat*) (2): Phenyldisulfid, schweflige Säure, Wasser und Salzsäure gebildet werden:  $2 C_6H_5.SH + SO_2.OHCl = (C_6H_5)_2S_2 + SO_2 + H_2O + HCl$ .

H. Fischli (3) hat den Zusammenhang des *Brenzkatechins* mit den Gliedern der Orthoreihe des Benzols dadurch bewiesen, daß es ihm gelungen ist, bei der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf *Guajacol*,  $C_6H_4OCH_3.OH$ , das auch aus Orthochlorphenol entstehende *o-Chloranisol*  $C_6H_4.OCH_3.Cl$  neben reichlichen Mengen eines mit Wasserdampf nicht flüchtigen Phosphorsäureäthers zu erhalten. Das Orthochloranisol liefert mit rauchender Salpetersäure ein *Mononitro-o-chloranisol*  $C_6H_3(NO_2)O.CH_3.Cl$ , welches schwer in kaltem, etwas besser in heißem Alkohol löslich ist und daraus in farblosen, spröden, atlasglänzenden Spießen krystallisirt, die bei 93 bis 94° schmelzen; aus Aether wird es in zu Drusen vereinigten Prismen erhalten.

R. Benedikt (4) erhielt ein *Mononitrobrenzkatechin* durch Einwirkung von salpetriger Säure in wässriger Lösung auf Brenzkatechin. Zur Darstellung löst man 4 g Brenzkatechin und 20 g käufliches salpetrigs. Kalium in 150 ccm Wasser, fügt so lange verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet und schüttelt die dunkelbraunroth gefärbte Flüssigkeit möglichst rasch mit dem gleichen Volumen Aether aus. Der nach dem Verjagen des Aethers bleibende Rückstand wird durch

(1) Ber. 1878, 2065. — (2) Hingegen erhielt M. Orłowsky (JB. f. 1875, 249) aus *Phenol* mit demselben Reagens *Schwefelsäurephenoläther*  $SO_2(O.C_6H_5)_2$ . — (3) Ber. 1878, 1461. — (4) Ber. 1878, 362; J. pr. Chem. [2] 18, 455; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 812.



Umkristallisiren aus Benzol gereinigt. Das so erhaltene Mononitrobrenzkatechin bildet sehr kleine wollige gelbe Nadeln, die leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol löslich sind, bei  $157^{\circ}$  (uncorr.) schmelzen und höher erhitzt Zersetzung erleiden. Von Kalilauge wird es mit schöner Purpurfarbe gelöst und ist diese Reaction so empfindlich, daß es als *Indicator zu Titirungen* benutzt werden könnte. — Das neutrale *Baryumsalz*  $C_6H_3NO_2O_2Ba + 3H_2O$  bildet dunkelrothe metallglänzende, selbst in siedendem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen, die bei  $130^{\circ}$  ihr Krystallwasser verlieren und dabei dunkelgrün werden, ohne von ihrem Metallglanz etwas einzubüßen. — Das saure Baryumsalz ist viel leichter in Wasser löslich und konnte nicht krystallisirt erhalten werden. — Salpetersäure zerstört das Nitrobrenzkatechin unter stürmischer Gasentwicklung. — Von Zinn und Salzsäure wird es in ein *Monoamidobrenzkatechin* übergeführt, dessen *salzs. Salz* aus verdünnter Salzsäure in langen Nadeln krystallisirt; die durch Alkalien hieraus abgeschiedene *freie Base* oxydirt sich sofort an der Luft und geht mit dunkelvioletter Farbe in Lösung. — Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Brenzkatechin wird eine in Wasser schwer lösliche *Nitroverbindung* gebildet, die mit den Wasserdämpfen flüchtig ist und in gelben, bald erstarrenden Tropfen erhalten wird.

Nach Kaeta Ukimori Matsumoto (1) enthält das rothe Harz, welches beim Behandeln von *Veratrinsäure* (vgl. Säuren in diesem Bericht) mit Brom entsteht, *Dibromdimethylbrenzkatechin* (*Dibromveratrol*)  $C_8H_8Br_2O_2$ . Dasselbe bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, glänzende harte, bei  $83$  bis  $84^{\circ}$  schmelzende Prismen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind.

L. Barth und H. Weidel (2) haben Ihre (3) Untersuchungen über die Einwirkung von Salzsäure auf *Resorcin* ausführlicher veröffentlicht.

(1) Ber. 1878, 122. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, 333. —

(3) JB. f. 1877, 562.

M. Hönig (1) machte Mittheilungen über einige Derivate des *Dimethylresorcins*. — Trocknes Chlorgas führt dasselbe in einer Lösung in Eisessig zunächst in *Monochlordimethylresorcin*  $C_6H_4ClO_2$  über. Man unterbricht die Operation in dem Momente, in dem die Lösung tief dunkel gefärbt erscheint und stellt letztere im Vacuum über Aetskalk. Hierbei scheiden sich wasserhelle, wohl ausgebildete Krystalle ab, die durch Filtriren, Waschen mit Eisessig, Abpressen zwischen Fließpapier und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Sie bilden lange, bei  $118^\circ$  schmelzende Nadeln, die schwer in Eisessig und kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol sind. — Bei weiterer Einwirkung von Chlor entsteht das in Wasser unlösliche, in Alkohol leichter, in Aether und Eisessig leicht lösliche flüssige *Dichlordimethylresorcin*. Dieser Körper erleidet beim Erhitzen auf  $140^\circ$  vollständige Zersetzung und liefert mit Salpetersäure eine sehr beständige Chlornitroverbindung. — *Dibromdimethylresorcin* wird erhalten, wenn man zu mit Eisessig verdünntem Dimethylresorcin eine Lösung von Brom in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur so lange tropfenweise hinzufügt, als noch die Farbe der Bromlösung verschwindet. Das beim Stehen auskrystallisirende Product schmilzt bei  $137$  bis  $138^\circ$ , löst sich schwer in Alkohol und Eisessig, leicht in Aether und bildet wasserhelle glänzende Krystalle des rhombischen Systems. — *Dinitrodimethylresorcin* entsteht, wenn man in mit Eisessig verdünntes Dimethylresorcin das gleiche Volumen Salpetersäure von der gleichen Concentration einträgt und etwa 10 Minuten stehen lässt. Durch Ausschütteln mit Aether wird es der Lösung entzogen und durch Lösen des nach dem Verjagen des Aethers bleibenden Rückstandes in Alkohol und Ausfällen der alkoholischen Lösung durch Wasser gereinigt. Es bildet rothbraune, in Wasser unlösliche, in Aether und Alkohol lösliche Kryställchen, die bei  $67^\circ$  schmelzen. — *Trinitrodimethylresorcin*  $C_6H_3O_2(NO_2)_3$  aus Dimethylresorcin, rauchender Salpetersäure

(1) Ber. 1878, 1089.

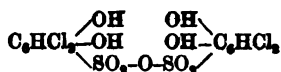
und concentrirter Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen, bei 123 bis 124° schmelzenden Blättchen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind.

G. Reinhard (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Einwirkung von *Sulfurylchlorid* (3) auf *Resorcin* fortgesetzt und ausführlich mitgetheilt. — Beim tropfenweisen Zufließenlassen der äquivalenten Menge Sulfurylchlorid zu einer Lösung von Resorcin in dem drei- bis vierfachen Gewicht alkoholfreien Aethers entsteht neben Salzsäure und schwefliger Säure *Monochlorresorcin*  $C_6H_3Cl(OH)_2$ :  $C_6H_4(OH)_2 + SO_2Cl_2 = C_6H_3Cl(OH)_2 + SO_2 + HCl$ . Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff und krystallisirt schwierig. Die Krystalle sind fast geruchlos und besitzen einen brennenden aromatischen Geschmack. Bei circa 70° fängt es an in feinen weißen Nadeln zu sublimiren, es schmilzt bei 89° zu einer farblosen Flüssigkeit und siedet bei 255 bis 256°. — Auf dem Platinblech erhitzt verflüchtigt es sich in weißen phenolartigen Dämpfen und verbrennt mit stark leuchtender grün gesäumter Flamme. Die wässrige Lösung röthet Lackmuspapier sehr schwach. Beim Uebergießen mit verdünnter kalter Salpetersäure bleibt das Monochlorresorcin unverändert, bei geringem Erwärmen entweichen Chlor und salpetrige Säure unter Bildung einer harzigen klebrigen Substanz. Von concentrirter Salpetersäure wird es auch in der Kälte zersetzt. Mit Eisenchlorid bildet es eine blauviolette Lösung, die sich beim Erwärmen bräunt. Eine ammoniakalische Silberlösung wird davon beim Kochen unter Grünfärbung zu metallischem Silber reducirt. Es löst sich leicht in verdünnter Kalilauge und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Beim Schmelzen mit Kali oder Cyankalium blieb es bei niedrigen Temperaturen unverändert und wurde bei hohen total zerstört. Mit Bromwasser bei 80°, bis ein Ueberschufs desselben vorhanden, versetzt, lieferte es *Mono-*

(1) J. pr. Chem. [2] 117, 821. — (2) JB. f. 1877, 562. — (3) Dubois, JB. f. 1866, 283.

**chloräthylresorcin**  $C_6HBr_2Cl(OH)_2$ , welches schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Aether ist, in feinen seidenglänzenden, bei  $105^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisiert und beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung eines braunen Harzes Zersetzung erleidet. Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf  $150^\circ$  wird das Monochlorresorcin in *Dibenzoylmonochlorresorcin* verwandelt, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist und aus Alkohol in mikroskopisch kleinen, bei  $98^\circ$  schmelzenden Krystallen anschießt. — **Dichlorresorcin**  $C_6H_2Cl_2(OH)_2$ , entsteht neben Salzsäure und schwefliger Säure beim Zusammenreiben von 1 Mol. Resorcin und 2 Mol. Sulfurylchlorid ( $C_6H_4(OH)_2 + 2 SO_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(OH)_2 + 2 SO_2 + 2 HCl$ ) und wird durch Sublimation gereinigt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und zerfließt schon im Aetherdampf. Aus seiner wässerigen Lösung wird es beim Stehen über Schwefelsäure in großen, langen, wasserhellen, rhombischen Prismen erhalten, welche bald verwittern und sich roth färben. Es schmilzt bei  $77^\circ$  und siedet bei  $249^\circ$ . Die wässrige Lösung röthet Lackmus schwach, eine ammoniakalische Silberlösung wird davon beim Kochen reducirt. Mit Eisenchlorid giebt es eine blauviolette Färbung. Salpetersäure oxydirt es unter Entwicklung von salpetriger Säure und Chlor. Von Schwefelsäure wird es in der Wärme gelöst, scheidet sich in der Kälte aber wieder unverändert aus. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $160^\circ$  wurde es nicht verändert. — Bromwasser führte es in das bei  $100^\circ$  schmelzende *Dichlormonobromresorcin*  $C_6HBrCl_2(OH)_2$  über, das schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Aether löslich ist und in feinen seidenglänzenden Nadeln krystallisiert, die unter theilweiser Zersetzung sublimiren. — Mit Benzoylchlorid lieferte Dichlorresorcin ein *Dibenzoyldichlorresorcin*, das schwer in Alkohol und Aether löslich ist und aus heißem Alkohol in farrenkrautartig gruppirten, mikroskopischen, bei  $127^\circ$  schmelzenden Prismen krystallisiert. — **Sulfuryloxychlorid** erzeugt mit Dichlorresorcin neben Schwefelsäure und Salzsäure eine Verbindung  $C_{12}H_4Cl_4S_2O_9$ , welche ein weißes glänzendes, aus mikroskopisch kleinen rhombischen Säulen be-

stehendes Pulver darstellt, das in Wasser, Alkohol und Aether so gut wie unlöslich ist. Hingegen ist es in Kalilauge und unter Kohlensäureentwicklung in kohlensaurem Kalium löslich, durch Säuren aber nicht wieder fällbar. Reinhard giebt ihm die Constitutionsformel :



und hält es für das *Anhydrid* einer *Dichlorresorcinsulfosäure*. Die *freie Sulfosäure*  $\text{C}_6\text{HCl}_2(\text{OH})\text{SO}_2\text{OH}$  erhielt Er durch Lösen des Anhydrids in kohlens. Kalium, Zersetzen mit Salzsäure, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol. Die *Dichlorresorcinsulfosäure* ist ein weißes, in Alkohol und Wasser lösliches Pulver, das mit Sulfuryloxychlorid wieder in das Anhydrid übergeht. Das *Baryumsalz*  $[\text{C}_6\text{HCl}_2(\text{OH})_2\text{SO}_2\text{O}]_2\text{Ba}$ , ein sandiges Pulver, entsteht beim Kochen des Anhydrids mit Barytwasser oder bei Zusatz von Baryumchlorid zu einer neutralen Lösung desselben in Kaliumcarbonat. — *Trichlorresorcin*  $\text{C}_6\text{HCl}_3(\text{OH})_2$  entsteht neben Salzsäure und schwefliger Säure bei längerem Erwärmen von Resorcin mit der 6 fachen Menge Sulfurylchlorid im Wasserbade am Rückflusskühler,  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + 3\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{HCl}_3(\text{OH})_2 + 3\text{SO}_2 + 3\text{HCl}]$ . Es bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle weiße feine seideglänzende Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser lösen, bei  $83^\circ$  schmelzen und unter Zersetzung sublimiren. Beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung erleidet es unter Bildung harziger Substanzen Zersetzung. Dasselbe Trichlorresorcin (vgl. die folgende Untersuchung von H. Claafsens S. 559) entsteht auch beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte wässerige Lösung von Resorcin, bis das anfänglich roth gewordene Product eine gelbe Farbe angenommen hat, ferner beim Behandeln von Mono- oder Dichlorresorcin mit Chlor. — Trichlorresorcin verhält sich gegen Salpetersäure, Kali, Ammoniak und Silberlösung wie die oben erwähnten chlosubstituirten Resorcine. Lackmuspapier wird davon schwach geröthet, mit Eisen-

chlorid giebt die warme, nicht zu verdünnte wässerige Lösung eine tief weinrothe Färbung. Schwefelsäure löst das Trichlorresorcin in der Wärme, scheidet es aber beim Erkalten wieder aus. Von Sulfurylchlorid wird es erst bei 150 bis 160° angegriffen, aus dem Reactionsproduct konnte jedoch ein Tetrachlorresorcin nicht isolirt werden. Mit Benzoylchlorid entsteht beim Erwärmen ein *Dibenzoyltrichlorresorcin*, das in Aether löslich ist und aus Alkohol in mikroskopisch kleinen weissen glänzenden, bei 133° schmelzenden Prismen krystallisirt.

H. Claassen (1) hat die Untersuchungen von Liebermann und Dittler (2) über die von Stenhouse (3) entdeckten *Pentabrom-* resp. *Pentachlorsubstitutionsproducte des Resorcins und Orcins* fortgesetzt und ist es Ihm gelungen nachzuweisen, daß von den fünf Halogenatomen des Pentabromresorcins und Pentabromorcins sich stets drei (substituirte) von den übrigen beiden (addirten) verschieden verhalten. So liefert *Pentabromresorcin* beim Kochen mit *Ameisensäure*: Bromwasserstoff, Kohlensäure, Bromdämpfe und *Tribromresorcin*, mit *Aldehyd*: Bromwasserstoff und *Tribromresorcin*, mit *Essigsäureanhydrid*: das in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Wasser wenig lösliche, bei 108° schmelzende *Tribromdiacetylresorcin*  $C_6HBr_3(OC_2H_3O)_2$ . — Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird das Pentabromresorcin in *Tetrabromresorcin*  $C_6Br_4(OH)_2$  verwandelt, welches bei 163° schmilzt, in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Alkalien leicht, in Wasser schwer löslich ist und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in *Tetrabromdiacetylresorcin*  $C_6Br_4(OC_2H_3O)_2$  einen bei 169° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in heissem Alkohol und Aether leicht löslichen Körper übergeht. — Beim Behandeln von *Diacetylresorcin* (1 Thl.) mit Brom (5 Thl.) und Wasser (40 Thl.) entsteht das aus Schwefelkohlenstoff in kleinen durchsichtigen Krystallen anschliessende, bei 114° schmelzende *Tribrommonoacetylresorcin*

(1) Ber. 1878, 1488; vgl. bei Pentabromorcins auf folgender Seite. —

(2) JB. f. 1872, 407; f. 1878, 438. — (3) JB. f. 1871, 477; f. 1872, 406 und 411.

$C_6HBr_3(OH)(OC_2H_5O)$ , welches beim Kochen mit Kalilauge *Tribromresorcin* und mit Essigsäureanhydrid *Tribromdiacetylresorcin* liefert. — Das *Pentachlorresorcin* verhält sich etwas beständiger als die entsprechende Bromverbindung, beim Erhitzen für sich oder mit Ameisensäure oder Aldehyd wird es nicht verändert, dagegen wird es durch eine concentrirte Lösung von saurem schweflgs. Kalium in *Trichlorresorcin*  $C_6HCl_3(OH)_2$  verwandelt, das aus Wasser in weissen, bei  $69^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt, die leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser löslich sind.

R. Benedikt (1) erhielt in analoger Weise bei der Einwirkung von *Pentabromresorcin* auf *Anilin*: Tribromanilin und Tribromresorcin, auf *Phenol*: Tribromresorcin und Tribromphenol; bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entstand aus Pentabromresorcin zuerst Tribromresorcin, dann Resorcin. — Das von Liebermann und Dittler (2) dargestellte Tribromresorcinon lieferte beim Kochen mit Zinn und Salzsäure das aus Eisessig in rosenrothen Nadeln krystallisirende *Tetrabromdi-resorcin*  $C_6Br_2H(OH)_2 \cdot C_6Br_2H(OH)_2$ , welches leicht löslich in Alkohol und Aether ist, bei  $280^\circ$  zersetzt wird und mit Natriumamalgam in ein amorphes bromfreies Reduktionsproduct übergeht, welches bei der Destillation über Zinkstaub Diphenyl giebt.

P. Gukassianz (3) studirte das Verhalten des *Resorcins* gegen *Oxalsäure* (4) bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (Schwefelsäure, Glycerin, Phosphorsäureanhydrid) und erhielt hierbei zwei Farbstoffe von der Formel  $C_{14}H_8O_5$ , von denen der eine hellgelbe, in Alkohol unlösliche, von Kalilauge leicht aufgenommen wurde und dabei eine grüne Fluorescenz zeigte, der andere eine in Alkohol lösliche dunkelbraune Masse bildete, die sich in Kalilauge mit brauner Farbe löste, ohne dabei im Geringsten zu fluoresciren.

(1) Ber. 1878, 1559, 2168. — (2) JB. f. 1872, 407. — (3) Ber. 1878, 1184. — (4) JB. f. 1877, 561.

Bindschedler und Busch (1) machten Angaben über die Darstellung von *Fluoresceïn* und daraus gewonnenen Farbstoffen (2) im Großen. — Das *Fluoresceïn* wird beim einstündigen Schmelzen von 100 Thl. Resorcin mit 75 Thl. Phtalsäureanhydrid bei 210° erhalten und nach dem Abkühlen fein gepulvert. — *Gelbliches Eosin*, in Wasser löslich (*Tetrabromfluoresceïnnatrium*), erhält man, wie folgt: 1 kg feingepulvertes Fluoresceïn wird in 10 l Alkohol vertheilt und unter Umrühren mit 1,1 kg Brom versetzt. Das hierdurch schon theilweise bromirte Fluoresceïn geht in Lösung und wird nun von Neuem vorsichtig mit 1,1 kg Brom nach und nach behandelt. Jeder Tropfen Brom bringt einen krystallinischen Niederschlag von Tetrabromfluoresceïn hervor. Man läßt den Niederschlag sich absetzen, decantirt und wäscht mit Alkohol, schliesslich mit Wasser, bis das Product vollkommen neutral ist. Hierauf wird es mit Aetznatron in Lösung gebracht und wird die letztere, die nicht alkalisch reagiren darf, bis zur Krystallisation eingedampft. — *Bläuliches Eosin*, wasserlöslich (*Tetrajodfluoresceïnnatrium*), entsteht, wenn man zu einer alkalischen Lösung von Fluoresceïn eine alkalische Lösung der berechneten Menge Jod hinzubringt und dann mit einer Säure versetzt, als ein krystallinischer Niederschlag. Durch Lösen in Aetznatron und Eindampfen wird das käufliche Product erzeugt. Es zeigt in wässriger Lösung keine Spur von Fluorescenz. — *Safrasin*, wasserlöslich; ist ein Natriumsalz des nitirten Eosins und wird erhalten, wenn man 9 kg Eosin in alkalischer Lösung mit 8 kg Natronsalpeter und dann nach dem Erhitzen bis zum Kochen mit 15 kg Schwefelsäure von 66° B. versetzt. Der Niederschlag von der Farbe des Schwefelmangans wird nach dem Auswaschen in Aetznatron gelöst und die Lösung eingedampft. Der Farbstoff färbt Wolle intensiver roth und mehr bläulich als Eosin und liefert mit Naphthalinorange ein geeignetes Surrogat für Cochenille. — *Eosin*, in Alkohol löslich, zeigt mehr blüthenähnliche Schattirungen als

(1) Chem. News 33, 226. — (2) JB. f. 1876, 487.

Jahresber. f. Chem. u. a. w. für 1878.



die wasserlöslichen Eosine und ist beständiger. Es wird erhalten beim Erhitzen von 5 kg Eosin mit 10 l reinem Methylalkohol und 9 kg Schwefelsäure von 66° B. während 4 Stunden im Wasserbade. Das so erhaltene *Methylderivat* des Tetra-bromfluoresceins wird durch Eingießen in viel Wasser, Filtriren und Auswaschen gereinigt und als Kaliumsalz in den Handel gebracht. In getrocknetem Zustande ist es in einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser löslich; diese Lösung besitzt eine prachtvolle Fluorescenz. Die auf gleiche Weise erhaltenen *Aethylderivate* sind etwas weniger gelblich gefärbt.

Girard und Pabst (1) geben an, daß *Fluorescein* in einer Lösung von Schwefelsäure durch *Nitrosulfonsäure* (Bleikammerkrystalle) in *Nitrosofluorescein* übergeführt wird. Dasselbe besitzt das Aussehen des Methylfluoresceins und liefert Chlor- und Bromderivate, welche die Färbekraft des Eosins besitzen.

Ed. Willm, G. Bouchardat und Ch. Girard (2) theilen (in einem Patente) mit, daß bei der Einwirkung von *Chlor oder unterchloriger Säure auf Phthaleine* dem *Eosin* (3) ähnliche Farbstoffe entstehen. Der von Ihnen *Aureosin* genannte Körper entsteht, wenn 1 kg Fluorescein in 10 l kalten Wassers mit einem geringen Ueberschuß von caustischem Natron in Lösung gebracht, dann mit einer Lösung von unterchlorigs. Natrium oder Chlorkalk, welche 1,7 kg wirksames Chlor enthält, versetzt und endlich mit einem kleinen Ueberschuß von Salzsäure sauer gemacht wird. Das Aureosin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien. Die concentrirte Lösung ist braun, etwas verdünnt erscheint sie oberflächlich grün, sehr verdünnt rosenroth, im durchfallenden Lichte mit einem gelblichgrünen Dichroismus. Es färbt Wolle und Seide ohne Beize mit den nämlichen Farbenerscheinungen. Wird Aureosin mit verdünnter Salpetersäure oder besser mit Kalisalpetar und Eisessig nitriert, so ent-

(1) Bull. soc. chim. [2] 30, 581. — (2) Ber. 1878, 1950 (deutsches Patent Nr. 2618 vom 4. August 1877). — (3) JB. f. 1875, 448 und 444; f. 1876, 441.

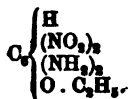
steht ein prachtvoller rother Farbstoff, das *Rubeosin*. Aus der essigsauren Lösung wird dasselbe durch Wasser ausgefällt.

R. Nietzki (1) hat Seine (2) Methode der *Chinon-* und *Hydrochinondarstellung* aus Anilin derart verbessert, daß Er jetzt auf 1 Thl. Anilin und 8 Thl. Schwefelsäure 30 Wasser anwendet. Zur Hydrochinonbereitung werden diesem Gemisch  $2\frac{1}{2}$  Thl. Kaliumdichromat zugefügt, schweflige Säure eingeleitet oder besser ein Sulfid zugegeben und mit Aether ausgeschüttelt. Die Ausbeute beträgt 50 Proc. vom angewandten Anilin. Für Chinon werden  $3\frac{1}{2}$  Thl. Kaliumdichromat zugesetzt und mit Aether extrahirt. Die Ausbeute beträgt 68 Proc. vom angewandten Anilin.

Derselbe (3) hat Seine (4) Untersuchungen über die *Nitroderivate des Hydrochinons* fortgesetzt. — *Chinon* wird von kalter Salpetersäure ohne Veränderung gelöst, in der Wärme wird *Oxalsäure* gebildet. *Hydrochinon* wird bei der directen Behandlung mit Salpetersäure heftig oxydirt. Leichter hingegen kann ein *Dinitrohydrochinon* durch Zersetzung des *Dinitrodiacetylhydrochinons* dargestellt werden. Das schon von Rakowsky (5) erhaltene *Diacetylhydrochinon* entsteht leicht beim Erwärmen von Hydrochinon mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 120° schmelzenden Blättern; es geht leicht, schon bei längerem Waschen mit Wasser, wieder in Hydrochinon und Essigsäure über. Beim Eintragen in kalte rauchende Salpetersäure entsteht das aus Alkohol in schwefelgelben, bei 96° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Dinitrodiacetylhydrochinon*, aus dem durch Auflösen in Kalilauge, Versetzen mit Säure und Ausschütteln mit Aether das Dinitrohydrochinon erhalten werden kann. Das letztere ist identisch mit der von Strecker (6) aus Dinitroarbutin mit verdünnten Säuren erhaltenen, gleich zusammenge-

(1) Ber. 1878, 1102. — (2) JB. f. 1877, 644. — (3) Ber. 1878, 469 und 1448. — (4) JB. f. 1877, 647 (die Nitroessigsäure scheidet Nietzki durch das Barytsalz ab). — (5) Neues Handwörterbuch der Chemie 2, 560 (nach einer Privatmittheilung). — (6) JB. f. 1861, 772.

setzten Substanz. Es schmilzt unter Bräunung bei 185 bis 186°, löst sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Die gelbe Farbe dieser Lösungen, welche die Haut intensiv carminroth färben, wird durch Alkalien durch Blutroth in Blauviolett umgeändert. Seine Salze sind leicht löslich, mit Ausnahme des Baryumsalzes  $C_6H_4(NO_2)_2O_2Ba$ , welches feine schwarze Nadeln bildet. Durch Oxydationsmittel und Reductionsmittel wird das Dinitrohydrochinon leicht verändert; Chlor führt es in *Chlorpikrin* über. — Das schon von Rakowsky (1) dargestellte Diäthylhydrochinon geht in essigs. Lösung mit Salpetersäure je nach der Concentration der letzteren in *Dinitrodiäthylhydrochinon* (citronengelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche, bei 172° schmelzende Blättchen) oder in *Trinitrodiäthylhydrochinon* (2) über. Das letztere krystallisirt aus Alkohol in langen strohgelben Nadeln, die bei 133° schmelzen und sich am Lichte orangegelb färben. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 110 bis 120° geht es vollständig in einen hochrothen, in Alkohol fast unlöslichen Körper über. (Daneben wird Salpetrigsäureäther (3) gebildet.) Derselbe krystallisirt aus Eisessig in zinnoberrothen, bei 245° schmelzenden Blättchen mit bläulichem Reflex. Er besitzt die Zusammensetzung  $C_6H_{10}N_4O_5$  und die Constitution :



Beim Kochen mit wässeriger Kalilauge löst er sich unter Ammoniakentwicklung zu einer tieforangegelben Flüssigkeit, aus der Säuren eine hellgelbe Substanz abscheiden, die wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Ammoniak und Alkalien löslich ist und aus Alkohol in goldgelben, violett schimmernden, bei 143° unter

(1) Neues Handwörterbuch der Chemie 9, 560. (nach einer Privatmittheilung). — (2) Vgl. Habermann, Nitroderivate des Dimethylhydrochinons in diesem Bericht. — (3) Vgl. Laubenheimer, JB. f. 1876, 381 und diesen JB. S. 488, sowie A. Bantlin, dieser JB. S. 545.

schwacher Verpuffung schmelzenden Nadeln krystallisirt. Sie besitzt die Zusammensetzung  $C_8H_8N_2O_7$ , die Constitution  $C_6H(NO_2)_2(OH)_2O \cdot C_2H_5$  und ist demnach der *Mononitroäther* eines *Dinitrotrioxybensols*. Die *Alkalisalze* desselben sind in Wasser leicht löslich, die *Baryumverbindung* bildet sehr schwer lösliche orangefarbene Nadeln.

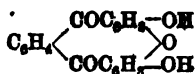
J. Habermann (1) hat einige Derivate des *Dimethylhydrochinons* dargestellt. — Beim Einleiten von trockenem Chlorgase in eine Lösung desselben in Eisessig scheidet sich zunächst *Dichlordimethylhydrochinon* aus. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, leichter in kochendem Eisessig, leicht auch in Aether und Alkohol löslich und krystallisirt in farblosen, bei  $126^\circ$  schmelzenden Nadeln. — Weitere Behandlung mit Chlor führt es in *Tetrachlordimethylhydrochinon*  $C_6Cl_4(O \cdot CH_3)_2$  über, das unlöslich in Wasser, leicht in Eisessig und Alkohol, weniger löslich in Aether und 90 procentiger Essigsäure ist und in gelblichen, bei  $153$  bis  $154^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Daneben entsteht *Chloranil* und eine bei  $79^\circ$  schmelzende Substanz, die *Trichlordimethylhydrochinon* zu sein scheint. — *Dibromdimethylhydrochinon* entsteht bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Dimethylhydrochinon in Eisessig, ist unlöslich in Wasser, wenig in 80 procentiger Essigsäure, Aether und Alkohol, leicht löslich in siedendem Eisessig und krystallisirt in farblosen, bei  $142^\circ$  schmelzenden Nadeln. — *Mononitrodimethylhydrochinon* wird erhalten, wenn man Dimethylhydrochinon mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser von 40 bis  $50^\circ$  schüttelt, dann mit  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{8}$  des Volumens an Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration versetzt. Beim Umschütteln entsteht zuerst eine gelbe klare Flüssigkeit, welche sich bald durch ausgeschiedene Kryställchen von der obigen Zusammensetzung trübt. Die Substanz ist nicht in kaltem, wenig in heißem Wasser löslich und krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol in verfilzten seidenglänzenden, bei  $70$  bis  $71^\circ$  schmelzenden

(1) Ber. 1878, 1084.

Nadeln von rein goldgelber Farbe. Durch Chlor wird es in Eisessiglösung in *Chloranil* und in geringe Mengen von *Trichlormononitrodimethylhydrochinon* übergeführt, von Brom nicht angegriffen. — In einer Lösung von Eisessig wird Dimethylhydrochinon durch gewöhnliche Salpetersäure in *Dinitrodimethylhydrochinon* verwandelt, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig und kochendem Alkohol ist und aus letzterem Lösungsmittel in bei 169 bis 170° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — *Trinitrodimethylhydrochinon* entsteht bei der Behandlung von Dimethylhydrochinon oder besser Dinitrodimethylhydrochinon in Eisessig mit einem Gemenge von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thl. concentrirter Schwefelsäure, ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in kochendem 80 procentigem Weingeist und krystallisirt in langen gelben, gerippten, prismatischen, bei 100 bis 101° schmelzenden Nadeln, die sehr spröde und elektrisch sind.

Å. G. Ekstrand (1) hat die schon von Grimm (2) begonnene Untersuchung über das *Phtalein* des *Hydrochinons* fortgesetzt. Zur Reinigung des nach der Methode von Nietzki (3) dargestellten Hydrochinons empfiehlt Er, das letztere in concentrirter wässeriger Lösung unter Zusatz von etwas schwefliger Säure mit Thierkohle zu kochen. Zur Darstellung des Phtaleins werden 2 Mol. Hydrochinon mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und dem 2 bis 3 fachen Gewicht Zinnchlorid 12 bis 14 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Das Product wird zum Entfernen von Zinnchlorid und unverändertem Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid andauernd mit Wasser gekocht. Im Anfange sähe, wird es allmählich krystallinisch, besonders wenn man Sorge trägt die Kuchen möglichst zu zerkleinern. Der krystallinische Rückstand wird in verdünntem Weingeist gelöst und lange mit Thierkohle gekocht. Das anfangs trübe Filtrat erstarrt nach und nach zu einer Masse verfilster Nadeln. Das reine Hydrochinonphtalein :

(1) Ber. 1878, 718. — (2) JB. f. 1878, 458. — (3) JB. f. 1877, 644; Ber. 1878, 1102.

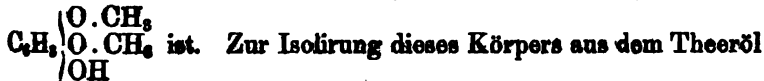


ist farblos und schmilzt bei 226 bis 227°. — Das *Diacetylphthalein*  $\text{C}_{30}\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ , durch 2- bis 3 stündiges Erhitzen des Phthaleins mit Essigsäureanhydrid erhalten, bildet farblose, in siedendem Holzgeist lösliche, bei 210° schmelzende Krystalle. — *Pentabromhydrochinonphthalein* :



wird durch Behandeln des Phthaleins in essigs. Lösung mit einem Ueberschuß an Brom erhalten und bildet aus Nitrobenzol krystallisiert kleine, über 300° schmelzende Tafeln, die sich farblos in Alkalien lösen. — Das *Hydrochinonphthalin*  $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_5$  entsteht bei mehrstündigem Erhitzen des Phthaleins mit Natronlauge und Zinkstaub und kann durch Ansäuern der Lösung und Extraction mit Aether gewonnen werden. Mit 1 Mol. Benzol krystallisiert es in großen farblosen Tafeln. Es löst sich farblos in Alkalien, wird aber beim Stehen, schneller beim Erwärmen unter Rückbildung des Phthaleins violett gefärbt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe; die Lösung giebt beim Verdünnen mit Wasser einen olivengrünen flockigen Niederschlag des *Hydrochinonphthalidins*, der sich in Aether mit grüner Fluorescenz löst. — Das *Diacetylphthalin*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ , krystallisiert aus Holzgeist in farblosen, bei 190 bis 191° schmelzenden Prismen. Von Alkalien wird es anfangs nicht angegriffen, aber schon bei gelindem Erwärmen unter Zersetzung violett gefärbt.

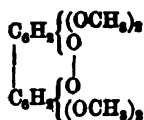
A. W. Hofmann (1) hat gefunden, daß die Muttersubstanz des *Cedrivets* oder *Cöralignons* (2) der im Buchenholztheeröl vorkommende *Dimethyläther der Pyrogallussäure*



wurde die bei 250 bis 270° siedende Fraction des letzteren mit

(1) Ber. 1878, 838 — (2) Berzelius' Jahresbericht 1855, 408; JB. f. 1873, 504; f. 1874, 540; f. 1875, 498.

Benzoylchloryd behandelt und das hierbei erhaltene krystallinische, zwischen 107 und 110° schmelzende Product durch Alkali zerlegt. Aus dem auf diese Weise gewonnenen, zwischen 250 bis 265° siedenden Oel konnten durch Abkühlung prachtvolle weisse Prismen des oben erwähnten Aethers erhalten werden, die bei 51 bis 52° schmelzen, bei 253° constant siedend und beim Erhitzen mit Salzsäure in Chlormethyl und Pyrogallussäure gespalten werden. Denselben Aether erhielt Hofmann auch durch 4- bis 5stündiges Erhitzen von 1 Mol. Pyrogallussäure, 2 Mol. Kaliumhydroxyd und 2 Mol. Jodmethyl in einer Lösung von Methylalkohol auf 150 bis 160°. Die Ueberführung des Aethers in Cedrret kann durch verschiedene Oxydationsmittel (Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Eisenchlorid, rothes Blutlaugensalz), aber nicht durch den Sauerstoff der Luft oder Ozon bewirkt werden und gelingt am besten mit Kaliumdichromat in Eisessig, oder durch Zusatz von Salzsäure zu einer heissen, mit Kaliumdichromat vermischten Lösung des Aethers in Natronlauge. Es wird hierbei aller Wahrscheinlichkeit nach zuerst ein bisher nicht isolirtes Zwischenproduct von der Formel  $C_6H_5(OCH_3)_2 \cdot O \cdot O \cdot (OCH_3)_2 C_6H_5$  gebildet, das dann durch weitere Oxydation in Cedrret (Cörlignon) :

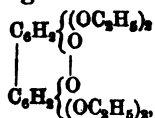


übergeht.

Derselbe (1) hat aus dem entsprechenden Diäthyläther der Pyrogallussäure das *Aethylcedrret* erhalten. Hierbei theilt Er neue Beobachtungen über die Darstellung und Eigenschaften der *Aethyläther der Pyrogallussäure* (2) mit. Von diesen erhielt Er die besten Ausbeuten, wenn Er (nach der Methode von Benedikt) 1 Mol. Pyrogallussäure, 3 Mol. Aetzkali und 3 Mol. äthylschwefels. Kalium anwendete. Um die Aether aus dem

(1) Ber. 1878, 797. — (2) R. Benedikt, JB. f. 1876, 451.

Reinproducte der Reaction abzuscheiden, sättigt man die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure, entfernt alsdann den Alkohol durch Destillation im Wasserbade und schüttelt den trocknen stark gefärbten Rückstand mit Aether aus. Der Aether hinterläßt nach dem Verdampfen ein dunkelbraunes Oel von auffallendem Buchenholztheergeruch, welches durch Waschen mit seinem eigenen Volumen Wasser von unveränderter Pyrogallussäure befreit und dann mit Natronlauge behandelt wird. Hierbei bleibt der tertiäre Aether ungelöst, während der primäre und secundäre in Lösung gehen. Beim Behandeln des Gemenges der drei Aether mit einer unzureichenden Menge Natronlauge wiederum geht nur der primäre Aether in Lösung. — Der primäre Aether (*Pyrogallussäuremonoäthyläther*) besitzt die schon von Benedikt angegebenen Eigenschaften. — Der *Pyrogallussäurediäthyläther*  $C_6H_5(OC_2H_5)_2OH$  krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in bei  $79^\circ$  schmelzenden Krystallen und liefert bei der Behandlung mit Kaliumdichromat in Eisessig eine dem Cedrret analoge Verbindung :



die von Hofmann als *Aethylcedrret* bezeichnet wurde. Dieselbe ist unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und krystallisirt in langen dünnen carmoisinrothen Nadeln mit bläulichgrünem Cantharidenschimmer, die beim Trocknen oder Zerreiben hellroth werden und sich in concentrirter Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe lösen. Mit schwefliger Säure geht es in das bei  $176^\circ$  unter Zersetzung schmelzende *Hydroäthylcedrret*  $OH(OC_2H_5)_2C_6H_5-C_6H_5(OC_2H_5)_2OH$  (*Tetraäthyläther des Hezaoxydiphenyls*) über, das unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether ist und durch die gelindesten Oxydationsmittel in Aethylcedrret verwandelt wird. — Der *Pyrogallussäuretriäthyläther*  $C_6H_5(OC_2H_5)_3$  krystallisirt in langen, bei  $39^\circ$  schmelzenden Nadeln, die in ihrem physikalischen Verhalten den beiden oben erwähnten Aethern ähnlich sind, aber von Natronlauge nicht gelöst werden.



R. Benedikt (1) hat durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phloroglucin ein *Trinitrosophloroglucin* erhalten. Um diesen Körper darzustellen, werden 10 g Phloroglucin (1 Mol.) in 300 cc Wasser gelöst und mit 12 g Eisessig (3 Mol.) versetzt. Dann kühlt man auf 8 bis 9° ab, bedeckt die Flüssigkeit mit einer dünnen Schicht Aether, um die Luft möglichst abzuhalten und setzt eine concentrirte, sehr gut gekühlte Lösung von salpetrig. Kalium zu, die 16 g (3 Mol.) des reinen Salzes enthält. Nach einigem Stehen wird die dunkelbraune, schon Krystalle des grünen sauren Kaliumsalzes enthaltende Lösung mit Aetkali übersättigt und mit Weingeist versetzt. Hierdurch wird das *neutrale Trinitrosophloroglucinalkalium*  $C_6(NO)_3(OK)_3$  in schönen grünen voluminösen Nadeln in nahezu reinem Zustande (70 Proc. Ausbeute) ausgefällt. Es ist leicht in Wasser, schwer in verdünnter Kalilauge löslich, unlöslich in Alkohol. Zur Reinigung wird es in Wasser gelöst und mit Alkohol, dem man etwas Kalilauge zugesetzt, ausgefällt. Das Salz läßt sich ohne Zersetzung bis über 130° erwärmen, bei weiterem Erhitzen explodirt es. Ebenso giebt das Betropfen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure zu heftigen Explosionen Veranlassung. — Das *Trinitrosophloroglucinblei* wird durch Fällung einer verdünnten Lösung des Kalisalzes mit Bleizucker als gelber Niederschlag erhalten und stellt getrocknet ein leichtes zimmetbraunes Pulver dar, welches beim Erhitzen mit der größten Heftigkeit explodirt. — Das *freie Trinitrosophloroglucin* (2)  $C_6(NO)_3(OH)_3$  kann durch vorsichtiges Zerlegen des mit Alkohol angereicherten Bleisalzes durch verdünnte Schwefelsäure und Verdunsten der alkoholischen

(1) Ber. 1878, 1874; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 55, 253. — (2) Benedikt macht darauf aufmerksam, daß bei der Bildung von Nitrosoderivaten der Phenole jede Hydroxylgruppe der letzteren den Eintritt einer Nitrosogruppe zu erleichtern scheint. So kann in die Kohlenwasserstoffe (Benzol und Naphtalin) die Gruppe NO nur schwierig und auf Umwegen eingeführt werden. Hingegen nehmen die einwerthigen Phenole (Phenol, Thymol, Naphtol) leicht eine NO-Gruppe auf. Die zweiwerthigen Phenole (Resorcin und Orcin) geben Dinitrosoderivate. Das dreiwerthige Phenol Phloroglucin geht in Trinitrosophloroglucin über.

Lösung in wasserförmig gruppirten Nadeln erhalten werden, die leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether sind. Trinitrosophloroglucin löst sich in einem Gemisch von gleichen Theilen Salpetersäure (1,40 spec. Gew.) und englischer Schwefelsäure unter heftiger Reaction (1) auf und geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in *Trinitrophloroglucin* über. Das Reactionsproduct wird nach dem Verdünnen mit Aether ausgezogen und der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die so gereinigte Substanz von der Formel  $C_6(NO_2)_3(OH)_3 + H_2O$  besitzt nach den Messungen von Ditscheiner hexagonale Krystallform  $XY \cdot YZ = ZX = 88^\circ 42'$ . Beobachtete Flächen: 110 . 221 . 101 . 112. Beobachtete Winkel: (100) : (122)  $68^\circ 42'$ , (100) : (211)  $34^\circ 21'$ , (100) : (221)  $48^\circ 50'$ , (100) : 010  $91^\circ 18'$ , (100) : (112)  $114^\circ 40'$ , (100) : (101)  $60^\circ 45'$ . Trinitrophloroglucin verliert bei  $100^\circ$  sein Krystallwasser und wird matt. Bei  $130^\circ$  beginnt es zu sublimiren, bei  $158^\circ$  schmilzt es, ohne sich zu zersetzen, explodirt aber bei weiterem Erhitzen. In heißem Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, von concentrirter Schwefelsäure wird es erst bei hoher Temperatur zerlegt. Es ist ähnlich der Pikrinsäure mit einem großen Färbevermögen für thierische Faser begabt, nur giebt es sattere, schönere Töne als diese. Mit Cyankalium giebt es die Isopurpursäurereaction. Bei der Reduction mit Schwefelwasserstoff scheint sich die der Pikraminsäure entsprechende Verbindung zu bilden. Derselbe Körper entsteht vorübergehend bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure. Bei weiterem Kochen entfärbt sich die Flüssigkeit. Aus der entzinnten und in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre concentrirten Lösung konnte jedoch kein salzs. Triamidophloroglucin ausgeschieden werden. Dasselbe scheint sich unter Bildung von Salmiak zersetzt zu

(1) Erbsengroße Stücke entzündeten sich auf der Oberfläche der Salpeterschwefelsäure und rotirten darauf als glühende Kugeln mit knisterndem Geräusch bis zu ihrer Auflösung umher.

haben. Trinitrophloroglucin ist eine starke Säure, welche Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt und mit Basen drei Reihen explosiver Salze liefert. Das *neutrale Kaliumsalz*  $C_6(NO_2)_3(OK)_3$  besteht aus wasserfreien orangerothen, langen diamantglänzenden Nadeln, das nicht so wie dieses glänzende *einfachsaure Kaliumsalz*  $C_6(NO_2)_3(OK)_2OH$  ist tiefgelb gefärbt, das *zweifachsaure Kaliumsalz*  $C_6(NO_2)_3(OK)(OH)_2 + H_2O$  bildet lange; sehr feine, seideglänzende, schwefelgelbe Nadeln, die bei  $100^\circ$  ihr Krystallwasser verlieren und matt werden. Alle drei Kaliumsalze sind in kaltem Wasser schwer löslich. — Das *neutrale Ammoniumsalz* verhält sich wie das entsprechende Kaliumsalz. Das *Baryumsalz* (mikroskopisch kleine schwefelgelbe, selbst in siedendem Wasser unlösliche Nadeln) und das *Bleisalz* (amorpher, flockiger Niederschlag) entstehen bei der Einwirkung von Barytwasser resp. Bleizuckerlösung auf eine wässrige Lösung von Trinitrophloroglucin.

Nach H. Bekurts und R. Otto (1) wird *Paratoluoldisulfid* (Schmelzpunkt  $43^\circ$ ) bei der Einwirkung von *Schwefelsturemonochlorhydrin*  $SO_2(OH)Cl$  auf *p-Toluolsulphydrat* gebildet.

F. Tiemann und C. Schotten (2) beschreiben die Darstellung und Eigenschaften der drei *Kresole* (3) und der daraus mittelst der Chloroformreaction (4) erhaltenen *Oxytoluylaldehyde*, sowie der aus letzteren gewonnenen *Oxytoluylsäuren*. — *Ortho-* und *Parakresol* wurden durch Zerlegen der entsprechenden schwefels. Diazoverbindungen mit Wasser dargestellt und hierbei 70 bis 75 Proc. der angewandten Toluidine erhalten. Die *Meta-verbindung* stellten Sie aus Thymol dar und gewannen gewöhnlich 34 Proc. vom Gewichte des letzteren. Bei der Einwirkung des Chloroforms verfahren Sie in folgender Weise: 20 Thl.

(1) Ber. 1878, 2066. — (2) Ber. 1878, 767. — (3) Städeler, JB. f. 1851, 527; Williams und Fairlie, JB. f. 1854, 606; Duclou, JB. f. 1859, 469; Griess, JB. f. 1866, 458; Wurtz, JB. f. 1870, 558; Marasse, JB. f. 1868, 458; Engelhardt und Latschinoff, JB. f. 1869, 574; Oppenheim und Pfaff, JB. f. 1875, 584; Kekulé, JB. f. 1874, 476; Ihle, JB. f. 1876, 452. — (4) JB. f. 1876, 485.

Kresol wurden mit einer Lösung von circa 50 Thl. Natriumhydrat in 150 Thl. Wasser unter allmählichem Zusatz von 30 bis 40 Thl. Chloroform 3 bis 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Statt des Natrons konnte auch die äquivalente Menge Kali ohne Aenderung der Resultate angewendet werden. Nach Beendigung der Reaction wird die Lösung angesäuert und im Dampfstrom destillirt. Es geht dabei mit dem nicht angegriffenen Kresol ein der salicyligen Säure homologer Aldehyd in das Destillat über. Die zurückbleibende Lösung wird noch warm von dem ausgeschiedenen rosolsäureartigen Harze abfiltrirt; bei dem Erkalten des Filtrates krystallisirt, wenn man von dem Ortho- oder Metakresol ausgegangen ist, ein Homologes des Paraoxybenzaldehyds, aus dem Parakresol entsteht eine derartige Verbindung nicht. — Die beiden aus dem Ortho- und Metakresol entstehenden *Homoparaoxybenzaldehyde* geben wie der Paraoxybenzaldehyd selbst mit Natriumdisulfit leicht lösliche Doppelverbindungen. — Die drei aus den verschiedenen Kresolen gebildeten *Homosalicylaldehyde* gehen dagegen, wie der Salicylaldehyd, mit saurem schwefl. Natrium schwer lösliche Doppelverbindungen ein. Um den Homosalicylaldehyd von dem gleichzeitig überdestillirten Kresol zu trennen nimmt man beide in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit saurem schwefl. Natrium aus. Eine sich dabei etwa ausscheidende Doppelverbindung ist nur äußerst schwierig von anhaftendem Kresol zu befreien. Man wendet daher zweckmäßig, um eine Krystallausscheidung zu vermeiden, verdünnte Lösungen von Natriumdisulfit an, wenn es sich um die Reindarstellung von Homosalicylaldehyden handelt. — Aus den Lösungen, in welchen die Natriumdisulfitverbindungen der Aldehyde enthalten sind, werden die letzteren durch die verdünnte Schwefelsäure und Durchleiten eines Dampfstromes in Freiheit gesetzt. Die Homosalicylaldehyde gehen dabei theilweise in das Destillat über, während die Homoparaoxybenzaldehyde zurückbleiben. Man gewinnt nach dieser Methode circa 20 Proc. Homosalicylaldehyd und 8 bis 10 Proc. Homoparaoxybenzaldehyd vom Gewichte des angewandten Ortho- resp. Metakresols; aus dem Parakresol

erhält man fast 25 Proc. seines Gewichtes an Homosalicylaldehyd. Es empfiehlt sich in allen Fällen, mit nicht zu großen Mengen Kresol (höchstens nur 20 bis 25 g) zu arbeiten. — Die drei isomeren Homosalicylaldehyde zeigen die folgenden Unterschiede der Schmelz- und Siedepunkte :

|                                | Schmelzpunkt | Siedepunkt    |
|--------------------------------|--------------|---------------|
| <i>Orthohomosalicylaldehyd</i> | 17°          | 208 bis 209°  |
| <i>Metahomosalicylaldehyd</i>  | 54°          | 222 bis 223°  |
| <i>Parahomosalicylaldehyd</i>  | 56°          | 217 bis 218°. |

Die Homosalicylaldehyde lösen sich schwierig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Mit Eisenchlorid giebt der Orthoaldehyd eine bläuliche, der Metaaldehyd eine violette, der Paraaldehyd eine tiefblaue Reaction. Der Geruch der drei Aldehyde ist dem des Salicylaldehyds ähnlich, erinnert jedoch gleichzeitig an Bittermandelöl (namentlich die Metaverbindung). Von Ammoniak und caustischen Alkalien werden die Homosalicylaldehyde, wie die salicylige Säure, tiefgelb gefärbt; die gebildeten Ammoniaksalze sind in überschüssigem Ammoniak nur wenig löslich. Aus alkoholischen, mit wenig Ammoniak versetzten Lösungen der drei Homosalicylaldehyde fällen Bleiacetat und Silbernitrat weisse Niederschläge, Kupfersulfat bringt darin grüne Fällungen hervor, welche von überschüssigem Ammoniak nicht gelöst werden. — Die beiden Homoparoxybenzaldehyde unterscheiden sich in ihren Schmelz- und Erstarrungspunkten wie folgt :

|                                   | Schmelzpunkt | Erstarrungspunkt |
|-----------------------------------|--------------|------------------|
| <i>Orthohomoparoxybenzaldehyd</i> | 115°         | 108°             |
| <i>Metahomoparoxybenzaldehyd</i>  | 110°         | 101°.            |

Mit Eisenchlorid giebt Orthohomoparoxybenzaldehyd eine blauviolette, die Metaverbindung eine hellrosaroth Reaction. Die beiden Aldehyde lösen sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Chloroform. Von Alkalien und Ammoniak werden sie leicht aufgenommen; die dabei entstehenden Lösungen sind farblos. In wässrigen oder alkoholischen Lösungen der beiden Aldehyde, welche man mit wenig Ammoniak versetzt hat, werden durch Silbernitrat und Bleiacetat weisse

Niederschläge erzeugt. Auf Zusatz von Kupfersulfat scheiden sich blaue Kupfersalze ab, welche sich in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe lösen. — Von den Homosalicylaldehyden unterscheiden sich die Homoparoxybenzaldehyde, außer durch die Nichtflüchtigkeit mit den Wasserdämpfen, durch geringere Löslichkeit in Chloroform, durch leichte Löslichkeit in Ammoniak, durch ihre farblosen Ammoniaklösungen und durch die leichte Löslichkeit ihrer Kupfersalze in überschüssigem Ammoniak. — Durch Oxydation, und zwar am besten durch schmelzendes Kalihydrat, gehen die Oxytoluylaldehyde in Oxytoluylsäuren über. Aus den drei Homosalicylaldehyden entstehen hierbei die drei schon bekannten *Kresotinsäuren* ( $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ ), aus den Homoparoxybenzaldehyden zwei neue Homoparoxybenzoesäuren. Die *Orthohomosalicylsäure* ( $=\beta$ -Kresotinsäure) (1)  $C_6H_3(OH)_{[1]}.CH_{[3]}COOH_{[6]}$  schmilzt bei 159 bis 160°. Die *Orthohomoparoxybenzoesäure*  $C_6H_3(OH)_{[1]}CH_{[3]}COOH_{[4]}$  ist schwer in kaltem Wasser und Chloroform, leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt aus Wasser in kleinen, meist schwach fleischroth gefärbten Nadeln, welche  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthalten. Sie schmilzt bei 172 bis 173°. — Die *Metahomosalicylsäure* ( $=\gamma$ -Kresotinsäure) (2)  $C_6H_3(OH)_{[1]}CH_{[3]}COOH_{[6]}$  schmilzt bei 173°. — *Metahomoparoxybenzoesäure*



krystallisirt mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser aus Wasser in kleinen, bei 177 bis 178° schmelzenden Nadeln. — Die *Parahomosalicylsäure* ( $=\alpha$ -Kresotinsäure) (2)  $C_6H_3(OH)_{[1]}CH_{[4]}COOH_{[3]}$  schmilzt bei 151°. — Die *Homosalicylsäuren* verhalten sich gegen Lösungsmittel und Reagentien fast genau wie Salicylsäure. Sie lösen sich nur sehr schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform. Aus Wasser oder verdünntem Alkohol krystallisiren sie in blendend weissen Nadeln, welche von den Krystallen der Salicylsäure nicht zu unterscheiden sind.

(1) Kekulé, JB. f. 1874, 476. — (2) Engelhardt und Latschinoff, JB. f. 1869, 574; Ihle, JB. f. 1876, 597.

Mit Eisenchlorid entsteht die Salicylsäurereaction. Aus genau neutralisirten Lösungen der Ammoniumsalze entsteht mit Baryumchlorid kein, mit Kupfervitriol ein gelbgrüner, krystallinischer Niederschlag eines neutralen Kupfersalzes, der in vielem heissem Wasser löslich ist. Bei Gegenwart eines Ueberschusses an Ammoniak entstehen in beiden Fällen basische Verbindungen. Silbernitrat ruft in den neutralen Ammoniumsalzlösungen weisse, in Wasser sehr schwer, in Ammoniak leicht lösliche Fällungen hervor, Bleiacetat weisse, in Essigsäure leicht lösliche Niederschläge. — Die *Homoparaoxybensoesäuren* lösen sich wenig in kaltem Wasser, noch weniger in Chloroform, leicht dagegen in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Mit Eisenchlorid geben sie keine charakteristischen Farbenreactionen. Die neutralen Baryum- und Calciumsalze sind leicht löslich, durch Ammoniak entstehen keine Fällungen basischer Salze. Aus neutralen Lösungen der Ammoniumsalze entstehen mit Kupfersulfat blaugrüne, in Wasser sehr schwer lösliche Niederschläge, bei Zusatz von wenig Ammoniak zu diesen Salzlösungen und Kupfersulfat fallen basische, in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe lösliche Niederschläge. Die Silber- und Bleisalze sind weisse, in Wasser schwer lösliche Verbindungen. — Das *Steinkohlentheerkresol* (1) scheint gemäß der Resultate, die sich bei der Verwandlung in die obigen Aldehyde und Säuren ergaben, ein Gemenge von Ortho-, Meta- und Parakresol zu sein.

R. Nietzki (2) machte einige neue Mittheilungen über *Hydrotoluchinon* (3). Beim Erwärmen desselben mit Acetylchlorid entsteht ein aus Alkohol in grossen farblosen Tafeln krystallisirendes *Diacetylderivat*, welches bei 52° schmilzt und mit Oxydationsmitteln in Toluchinon übergeht. — Wird ein Gemenge von 12 Thl. Hydrotoluchinon und 30 Thl. Jodmethyl mit 8 Thl. Natron und 100 Thl. Methylalkohol (oder besser mit einer Lösung der berechnete Menge Natrium in Methylalkohol) 12 Stun-

(1) Ihle, JB. f. 1876, 452. — (2) Ber. 1878, 4278. — (3) JB. f. 1877, 648.

den auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so entsteht neben etwas *Monomethylhydrotoluchinon* (Schmelzpunkt  $72^{\circ}$ ; Siedepunkt  $245^{\circ}$ ; löslich in Benzol, wenig flüchtig mit den Wasserdämpfen, geht bei der Oxydation in Toluchinon über) der Hauptsache nach (60 Proc. der theoretischen Ausbeute) *Dimethylhydrotoluchinon*  $C_9H_{13}O_2$ . Dasselbe ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Kalilauge, siedet bei  $214$  bis  $218^{\circ}$  und ist auch mit den Wasserdämpfen flüchtig. Bei der Oxydation in Essigsäure (1 Thl. Aether in 12 Thl. Essigsäure und 8 Thl. Wasser) mit Kaliumdichromat (3 Thl.) und Schwefelsäure (3 Thl.) geht es (analog dem Pyrogallussäureäthyläther (1)) in *Dioxymethyldiätylchinon*  $C_6H_2(CH_2)(OCH_2).O-O.(OCH_2)(CH_2)C_6H_2$  über. Dasselbe ist fast unlöslich in Wasser, leicht mit intensiv gelbrother Farbe in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol löslich und krystallisirt in hellziegelrothen bis braunen, bei  $153^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, die vorsichtig über den Schmelzpunkt erhitzt sublimiren. — Beim Erwärmen mit wässrigem Schwefelammonium entsteht die entsprechende *Hydroverbindung*  $C_{16}H_{18}O_4$ , welche aus Alkohol oder Benzol in feinen, bei  $173^{\circ}$  schmelzenden Nadeln anschießt. In Wasser ist sie nahezu unlöslich. Durch Oxydation entsteht wieder der chinonartige Körper. Wird das Hydrochinon mit der 8 bis 10 fachen Menge concentrirter Salzsäure mehrere Stunden auf  $190^{\circ}$  erhitzt, so entsteht neben Chlormethyl eine Substanz, die nach dem Trocknen auf  $120^{\circ}$  bei  $232^{\circ}$  schmilzt und schon unterhalb des Schmelzpunktes in glänzenden Blättchen sublimirt. Sie ist das Anhydrid eines *Tetraoxydiätyls*  $C_6H_2(CH_2)(OH)-O-(OH)(CH_2)C_6H_2$ . Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in langen flachen benzolhaltigen Nadeln, aus Alkohol in farblosen glänzenden, beim Erwärmen verwitternden Blättchen. Er verbindet sich auch mit 1 Mol. Wasser, jedoch bleibt es vorläufig unentschieden, ob das letztere Krystallwasser, oder ob dieser wasserhaltige Körper Tetraoxy-

(1) Vgl. A. W. Hofmann in diesem Bericht S. 567.



ditolyl ist. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird ein halbfester, nach Citronenöl riechender *Kohlenwasserstoff* erhalten.

Nach H. Claafsen (1) liefert *Pentabromresorcin* (2) beim Kochen mit Ameisensäure : Bromwasserstoff, Kohlensäure, Brom und *Tri-bromoresorcin*  $C_7H_3Br_3(OH)_3$ , mit Essigsäureanhydrid : *Tri-bromdiacetylresorcin*  $C_7H_3Br_3(OC_2H_3O)_3$ , das in weißen seidenglänzenden, bei  $143^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt.

O. Jacobsen (3) hat durch Schmelzen der Kaliumsalze der vier *Xylenolsulfosäuren* (vgl. Sulfosäuren, diesen JB. Sulfosäuren und S. 385) mit der doppelten Menge Aetzkali vier *Xylenole* (4) dargestellt und näher beschrieben. Die Bereitungsweise war in allen Fällen dieselbe. Die Schmelze wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit kohlen. Natrium behandelt, um die immer in geringer Menge entstehenden Oxytoluylsäuren zu entfernen, dann mit Chlorcalcium getrocknet. Schließlich wurde nach dem Entfernen des Aethers das rückständige Xylenol destillirt. Die Ausbeute war in allen Fällen eine sehr befriedigende und betrug bei einigen Operationen mehr als drei Viertel der theoretischen. — I. *o-Xylenol* (aus Orthoxylenolsulfosäure) krystallisirt aus Wasser in sehr langen Nadeln, aus 8- bis 10 procentigem Alkohol in grossen rhombischen Octaëdern, die bei  $61^\circ$  schmelzen und bei  $225^\circ$  sieden (757 mm Bar.). — *o-Xylenolnatrium*  $C_8H_7ONa$  ist in kalter concentrirter Natronlauge sehr schwer löslich und wird beim Erkalten der heissen Lösung in sehr grossen flachen seidenglänzenden Nadeln erhalten. — *Tri-brom-o-xylenol*  $C_8H_3Br_3OH$  krystallisirt aus heissem Alkohol in wollig verfilzten, feinen, schneeweissen Nadeln, die bei  $169^\circ$  schmelzen. — Mit Schwefelsäure liefert das Orthoxylenol nur eine Sulfosäure. *o-Xylenolsulfos. Natrium*  $C_8H_7OHOSO_3Na$  krystallisirt wasserfrei in sehr schönen langen flachen Prismen

(1) Ber. 1878, 1440. — (2) Vgl. Pentabromresorcin in diesem Bericht S. 559. — (3) Ber. 1878, 23. — (4) Vgl. Wroblewsky, JB. f. 1868, 458; Wurts, JB. f. 1868, 459; Lako, JB. f. 1876, 458; Tiemann und Mendelsohn, JB. f. 1877, 576.

oder bei schnellerer Ausscheidung in kleinen Krystallblättern, die dann meistens zu großen halbkugelförmigen Gruppen vereinigt sind. Das *o*-xylenolsulfos. Baryum ( $C_8H_8OHSO_3$ )<sub>2</sub>Ba ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten der heißen Lösung oder beim langsamen Verdunsten in harten warzigen Krusten oder in einzelnen, halbkugeligen Warzen aus, welche aus mikroskopischen rhombischen Blättchen bestehen. Das *Kupfersalz* und das sehr leicht lösliche *Zinksalz* krystallisiren gut. Mit Eisenchlorid liefern die Salze eine violettblaue Färbung. — II. 1. 3. 4. *m*-Xylenol ist zum Unterschiede von seinen Isomeren eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von phenolartigem Geruche, die selbst bei  $-20^\circ$  nicht erstarrt, aber bei dieser Temperatur dickflüssig wird. Es siedet ganz constant bei  $211,5^\circ$  (766 mm Bar.; Quecksilberfaden ganz im Dampf). Das spec. Gewicht ist 1,0362 bei  $0^\circ$ . Dieses Xylenol bildete jedenfalls den Haupttheil der von Wroblewsky, Wurtz und Lako beschriebenen Körper. Mit Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen mischbar, in Wasser nur sehr wenig löslich. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid zum Unterschiede von den Isomeren blau, die alkoholische grün. Die *Natriumverbindung*  $C_8H_7ONa$  ist zum Unterschiede von den Isomeren selbst in concentrirter Natronlauge leicht löslich. — *Monobrom-m-xylenol*  $C_8H_7Br.OH$ , durch Bromirung in essigsaurer Lösung hergestellt, ist eine farblose ölige, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit. — *Dibrom-m-xylenol*  $C_8H_6Br_2OH$  wird aus seiner alkoholischen Lösung durch tropfenweise hinzugesetztes Wasser in langen, feinen, farblosen Nadeln ausgeschieden und schmilzt bei  $73^\circ$ . — *Tribrom-m-xylenol*  $C_8H_5Br_3OH$  krystallisirt aus heißem Alkohol in langen, vollständig farblosen Nadeln, die bei  $179^\circ$  schmelzen. — Beim Schütteln von Metaxylenol mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure bilden sich unter mäßiger Selbsterwärmung zwei *Sulfosäuren*, die nach einiger Zeit in sternförmig gruppirten Nadeln auskrystallisiren. Bei Zusatz von etwas Wasser scheidet sich vorwiegend die eine Sulfosäure in wasserhaltigen rhombischen Blättchen aus. Leichter lassen sich jedoch

die beiden Sulfosäuren in Form ihrer Baryumsalze vollständig trennen. Das *Baryum Salz* ( $C_8H_6OH\cdot SO_3$ )<sub>2</sub>Ba, welches der in rhombischen Blättchen sich ausscheidenden Xylenolsulfosäure angehört, krystallisirt vor dem Baryum Salz der zweiten Sulfosäure aus der wässerigen Lösung in wasserfreien rechtwinkligen Blättchen oder derberen rechtwinkligen Tafeln, welche oft wie unregelmäßig ausgebildete Würfel erscheinen. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, in heißem sehr viel leichter. — Das in kaltem Wasser nicht sehr leicht lösliche *Kalium Salz* krystallisirt in wasserfreien farblosen Krystallblättern, die baumförmig gruppirt sind. Das *Natrium Salz* bildet wasserfreie große Tafeln. Das *Baryum Salz der zweiten Sulfosäure* wird beim Verdampfen der Mutterlauge erhalten und bildet mikroskopische Nadeln, das *Natrium Salz*  $C_8H_5OH\cdot SO_3Na + 4H_2O$  große Blätter. — *Acetyl-m-xylol*  $C_8H_5O\cdot C_2H_3O$  ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von schwachem, an Bergamottöl erinnerndem Geruch, die bei 226° (760 mm Bar.) siedet. — Der *m-Xylenolmethylether*  $C_8H_6O\cdot CH_3$  ist ebenfalls eine farblose, in der Kälte nicht erstarrende Flüssigkeit, die bei 192° siedet und einen nur sehr schwachen, an die reinen Benzolkohlenwasserstoffe erinnernden Geruch besitzt. Unter Abkühlung mit überschüssigem Brom behandelt liefert er ein *Tribromderivat*  $C_8H_3Br_3\cdot O\cdot CH_3$ , welches in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heißem leichter löslich ist und in großen farblosen flachen, bei 120° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — III. 1. 2. 3. *m-Xylenol* krystallisirt aus Wasser in seidenglänzenden Krystallblättchen oder langen flachen Nadeln, die bei 74,5° schmelzen und bei 211 bis 212° sieden. — Brom führt es in ein *Tribromderivat* über, das aus Alkohol in langen hellgelben, bei 175° schmelzenden Nadeln krystallisirt; Schwefelsäure liefert zwei Sulfosäuren, von deren Baryumsalzen nur eins deutlich krystallinisch ist. — IV. *p-Xylenol* (1) krystallisirt aus verdünntem

(1) Aus dem Gemisch der Xylenole, wie es aus rohem xylolechwefelsaurem Salz erhalten wird, krystallisirt in starker Kälte das Paraxylenol fast vollständig heraus. Es ist dann zwar zunächst noch vom Orthoxylenol und

Alkohol in grossen flachen, bei  $74,5^{\circ}$  schmelzenden Nadeln und sublimirt nahe über dem Schmelzpunkt in kleinen wolligen Nadeln. Mit den Wasserdämpfen ist es wie seine Isomeren leicht flüchtig, sein Siedepunkt liegt (762 mm Bar.) bei  $211,5^{\circ}$ . — Seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — *p*-Xylenolnatrium  $C_6H_4ONa$  ist in kalter concentrirter Natronlauge sehr schwer löslich und wird beim Erkalten der heissen Lösung in grossen schönen Krystallblättern erhalten. — *Monobrom-p-xylenol*  $C_6H_4BrOH$ , durch Bromirung in Essigsäurelösung, Fällung durch Wasser und Krystallisation aus verdünntem Weingeist dargestellt, bildet eine lockere, farblose, aus langen biegsamen Nadeln bestehende Krystallmasse. Es schmilzt bei  $87^{\circ}$ . — *Trißbrom-p-xylenol*  $C_6H_2Br_3OH$  entsteht durch Zusatz von überschüssigem Brom zu abgekühltem Paraxylenol und krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, intensiv goldgelben, bei  $175^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. — Beim Auflösen des Paraxylenols in mässig erwärmter Schwefelsäure bildet sich nur eine einzige *Sulfosäure*. Sie scheidet sich auf Zusatz von Wasser in krystallwasserhaltigen Blättern aus. *p*-Xylenolsulfos. Baryum  $(C_6H_4OHOSO_3)_2Ba$  krystallisirt in mikroskopischen, zu sternförmigen oder grösseren warzenförmigen Gruppen vereinigten Nadeln, die wasserfrei sind und bei  $115^{\circ}$  sich zu zersetzen beginnen. — Das *Natriumsalz*  $C_6H_4OH.SO_3Na + 5H_2O$  krystallisirt ausgezeichnet schön in grossen rhombischen Tafeln mit einem spitzen Winkel von ungefähr  $86,5^{\circ}$ . An trockener Luft verwittert es schon bei gewöhnlicher Temperatur. — *Acetyl-p-xylenol*  $C_6H_4.O.C_2H_5O$  bildet eine farblose, auch bei  $-20^{\circ}$  nicht erstarrende Flüssigkeit von schwachem, etwas an Bergamottöl erinnerndem Geruch, die bei  $237^{\circ}$  (bei 768 mm Bar.) siedet und bei  $15^{\circ}$  das spec. Gewicht 1,0264 zeigt. — *p*-Xylenolmethylether  $C_6H_4O.CH_3$  ist eine farblose, in der Kälte nicht erstarrende ölige Flüssigkeit von

dem festen Metaxylenol begleitet; da aber wenigstens das erstere beim Umkrystallisiren aus ätherischer Lösung grösstentheils in der Mutterlauge bleibt, so war das von Wurtz auf diese Weise dargestellte feste Xylenol jedenfalls nahezu reines Paraxylenol.

nur sehr schwachem, an die reinen Benzolkohlenwasserstoffe erinnerndem Geruch, die bei 194° (772 mm Bar.) siedet. — Die Salze der oben beschriebenen Xylenolsulfosäuren geben mit Eisenchlorid eine intensiv violettblaue Färbung. — Beim anhaltenden Schmelzen der Xylenole mit Aetzkali entstehen *Oxytolylsäuren* und *Oxyphthal Säuren*, die in dem Capital Säuren in diesem Bericht beschrieben sind.

W. H. Perkin (1) stellte einige neue Derivate des *Anisols* dar. Beim Zerlegen des Reactionsproductes von *Methyl-o-oxyphenylacrylsäure* (2) mit einer kalten wässerigen Lösung von

kohlens. Natrium entsteht *o-Vinylanisol*  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \cdot CH_3 \\ \diagdown CH=CH_2 \end{matrix}$ , das

sich beim Erwärmen rasch polymerisirt, so daß sein Siedepunkt nur ungefähr zwischen 195 und 200° liegend bestimmt werden kann. Beim einstündigen Erhitzen auf 150° geht es in ein durchsichtiges glasartiges Polymerisationsproduct über, das leicht in Benzol, nicht löslich in Alkohol ist und bei der Destillation wieder in Orthovinylanisol übergeht. — In analoger Weise wurden aus der *Methyl-o-oxyphenylcrotonsäure* (2) das *o-Allylanisol*  $C_6H_4(O \cdot CH_3)C_2H_5$  und aus der *Methyl-o-oxyphenylangelicasäure* das *o-Butenylanisol*  $C_6H_4(O \cdot CH_3)C_4H_7$  dargestellt. Die Siedepunkte und specifischen Gewichte der neuen Verbindungen und der entsprechenden Körper der Parareihe sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

|                    | Siedepunkt   | Specifisches Gewicht |         |         |
|--------------------|--------------|----------------------|---------|---------|
|                    |              | bei 15°              | bei 30° | bei 45° |
| Paravinylanisol    | 204 bis 205° | 1,0029               | 0,9956  | —       |
| Orthovinylanisol   | ungewiß      | 1,0095               | 1,0000  | —       |
| Parallylanisol     | 232°         | —                    | 0,9852  | 0,9761  |
| Orthoallylanisol   | 222 bis 228° | 0,9972               | 0,9884  | 0,9793  |
| Parabutenylanisol  | 242 bis 248° | —                    | 0,9733  | —       |
| Orthobutenylanisol | 232 bis 234° | 0,9817               | 0,9740  | —       |

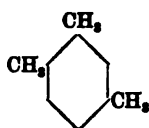
Die Paraverbindungen krystallisiren leicht, die Orthoverbindungen können selbst in Kältemischungen nicht fest erhalten werden.

(1) Chem. Soc. J. 1878, II, 211; Chem. News 37, 109. — (2) JB. f. 1877, 798.

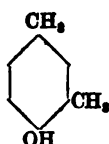
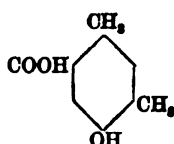
A. Reuter (1) erhielt durch Schmelzen von Pseudocumenol-schwefelsäure ein bei  $69^{\circ}$  schmelzendes und bei  $240^{\circ}$  siedendes *Pseudocumenol*  $C_9H_{11}OH$ , das fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether ist. Mit den Wasserdämpfen läßt es sich sehr leicht verflüchtigen und erstarrt größtentheils schon im Kühlrohr zu einer weißen, krystallinischen, phenolartig riechenden Masse. Für sich destillirt liefert es eine lockere, aus feinen biegsamen Nadeln bestehende Krystallmasse. Seine Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — *Monobrompseudocumenol*  $C_9H_{10}BrOH$  entsteht durch vorsichtiges Bromiren des Pseudocumenols in essigs. Lösung; es krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen farblosen Nadeln, die bei  $32^{\circ}$  schmelzen und bei etwa  $250^{\circ}$  unter theilweiser Zersetzung sieden. — *Dibrompseudocumenol*  $C_9H_8Br_2OH$ , durch Einwirkung von überschüssigem Brom in der Kälte erhalten, krystallisirt aus heißem Alkohol in großen farblosen harten, bei  $149$  bis  $150^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. — Mit Schwefelsäure liefert das Pseudocumenol nur eine *Pseudocumenolsulfosäure*  $C_9H_{10}OH \cdot SO_3H$ , welche sich nach einiger Zeit aus der Lösung des Pseudocumenols in concentrirter Schwefelsäure in kleinen glänzenden Krystallen von der Form des Kupfersulfats ausscheidet. Beim vorsichtigen Versetzen mit Wasser, am besten in Form von Eisstückchen, entsteht ein Krystallbrei von krystallisirter wasserhaltiger Säure. Die schwefelsäurefreie Sulfosäure ist sehr unbeständig und zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur an feuchter Luft in Schwefelsäure und Pseudocumenol. Ihre Salze zersetzen sich gegen  $100^{\circ}$ . — Das *Kaliumsalz* und das *Zinksalz* krystallisiren in größeren länglichen Blättern, das *Kupfersalz* in undeutlich krystallinischen Warzen, das relativ schwer lösliche *Baryumsalz* bildet glänzende, zu warzenförmigen Gruppen vereinigte Blätter. — Beim anhaltenden Schmelzen von Pseudocumenol mit Aetzkali entsteht eine *Oxyxylylsäure*, welche der ätherischen Lösung, die beim Behandeln der

(1) Ber. 1878, 29.

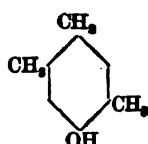
angesäuerten Schmelze mit Aether entsteht, durch Sodalösung entzogen und durch Destillation mit den Wasserdämpfen gereinigt werden kann. Sie ist in siedendem Wasser nur wenig, in kaltem fast gar nicht löslich und krystallisirt aus der heißen wässerigen Lösung in federförmig gruppirten Nadeln, oder bei langsamer Ausscheidung in compacten, anscheinend rhombischen kleinen Prismen. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Sie schmilzt bei  $195^{\circ}$ , sublimirt aber schon gegen  $160$  bis  $170^{\circ}$  leicht in zu federförmigen Gruppen aneinandergereihten mikroskopischen Prismen. Mit Eisenchlorid liefert sie eine intensiv violette Färbung. Das *Baryumsalz* bildet wasserhaltige kleine compacte Krystalle, das *Calciumsalz* trocknet im Vacuum zu einer amorphen Masse ein. Da nun bei der Destillation dieses Calciumsalzes mit überschüssigem Kalk das flüssige 1. 3. 4. *m*-Xylenol (vgl. Xylenole in diesem Berichte S. 579) und beim Schmelzen von pseudocumolschwefels. Kalium mit Natriumformiat dieselbe *Cumylsäure* (*Durylsäure*) (1) entsteht, welche durch Oxydation von *Durol* (2) gebildet wird, so ergeben sich für die in Rede stehenden Verbindungen folgende Constitutionsformeln :



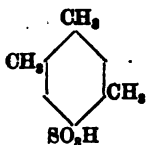
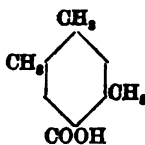
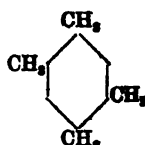
Pseudocumol;

Flüssiges  
Metaxylenol;

Oxyxylylsäure;



Pseudocumenol;

Pseudocumol-  
sulfosäure;Cumylsäure  
(Durylsäure);

Durol.

P. Spica (3) erhielt aus *Normalpropylbenzol* zwei isomere, durch die Baryumsalze getrennte Monosulfosäuren, welche beim

(1) JB. f. 1870, 587; f. 1874, 894. — (2) JB. f. 1870, 700. — (3) Gazz. chim. ital. 1878, 9, 406; vgl. Paternò und Spica, JB. f. 1877, 374.


Schmelzen mit Aetzkali zwei isomere *Propylphenole* liefern. Das in größerer Menge entstehende *p-Propylphenol* ( $\text{a}$ )  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_7$ , bildet eine farblose, bei 230,6 bis 232,6° (corr.) siedende Flüssigkeit, welche bei 0° das spec. Gewicht 1,0091 und bei 99,8°, das spec. Gewicht 0,9324 besitzt. Das *Acetylderivat* derselben bildet eine ungefärbte Flüssigkeit von 1,02904 bei 0° und 0,94229 spec. Gewicht bei 100° und siedet zwischen 242,7 und 244° (corr.). Der *Methyläther*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)\text{O} \cdot \text{CH}_3$  ist eine farblose, angenehm nach Anis riechende, lichtbrechende, zwischen 214° und 215,5° siedende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei 0° = 0,96364 und bei 99,6° = 0,91251 ist. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht es in Anissäure über. — Bei der Behandlung mit Kohlensäure bei 140° liefert das Parapropylphenol das Natriumsalz einer *p-Propylphenolcarbonsäure*, welcher nach Spica die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_{[1]}(\text{COOH})_{[3]}\text{OH}_{[4]}$  zukommt. Dieselbe schmilzt bei 98° und wird in wässriger Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt. Das *Baryumsalz* krystallisirt mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , das *Bleisalz* mit 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Das *Silbersalz* besitzt die Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Ag}$ . Das *o-(\beta)-Propylphenol* ist eine farblose, bei 224,6° bis 226,6° (corr.) übergehende Flüssigkeit, deren wässrige Lösung von Eisenchlorid violett gefärbt wird. Ihr spec. Gewicht bei 0° ist = 1,0150, bei 99,8° = 0,93702. — Der *Methyläther* siedet zwischen 207 und 209° (corr.); das spec. Gewicht desselben beträgt bei 0° 0,96944, bei 99,88° 0,916772. — Das Phenol liefert eine bei 93 bis 94° schmelzende *Carbonsäure* (*o-Propylphenolcarbonsäure*), deren *Baryumsalz* und *Bleisalz* je mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser anschiefst. Das *Silbersalz*  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Ag}$  ist ein weißer Niederschlag. Der Säure giebt Spica die Constitutionsformel  $\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_3\text{H}_7_{[1]}(\text{OH})_{[3]}\text{COOH}_{[3]}$ .

A. W. Hofmann (1) hat das bei 285° siedende Oel aus *Buchenholstheer* (2) von der Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$  als den *Dimethyl-*

(1) Ber. 1878, 329. — (2) JB. f. 1875, 498.



äther einer *Propylpyrogallussäure*  $C_6H_2(C_2H_5)(OCH_2)_2OH$  erkannt. Mit Essigsäureanhydrid liefert es eine bei  $87^\circ$  schmelzende, in Wasser unlösliche, aus Alkohol in schönen weissen Prismen krystallisirende *Acetylverbindung*,  $C_{11}H_{15}(C_2H_3O)_2$ , welche beim Behandeln mit Brom in ein bei  $101,5$  bis  $102,5^\circ$  schmelzendes *Dibromderivat*  $C_{11}H_{13}Br_2(C_2H_3O)_2$  übergeht. Mit Benzoylchlorid entsteht eine bei  $91^\circ$  schmelzende *Benzoylverbindung*. — Wird das Oel oder seine Acetylverbindung mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $130^\circ$  erhitzt, so entsteht Chlormethyl und eine bei  $79$  bis  $80^\circ$  schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, in Prismen krystallisirende *Propylpyrogallussäure*  $C_6H_2(C_2H_5)(OH)_2$ , deren alkalische Lösung schnell gebräunt wird. — Das schon früher erwähnte, durch Oxydation des Oeles erhaltene, in gelben Nadeln krystallisirende *Chinon*  $C_6H_2O_4$  liefert ein bei  $160^\circ$  schmelzendes *Hydrochinon*  $C_6H_4O_2$ . Beide Körper (wahrscheinlich

$C_6H_2(OCH_2)_2$   und  $C_6H_2(OCH_2)_2(OH)_2$  vereinigen sich zu

einer in schönen rothen Nadeln krystallisirenden Verbindung. — Das Hydrochinon liefert mit Benzoylchlorid eine in Wasser unlösliche, in Alkohol sehr schwer lösliche, bei  $245^\circ$  schmelzende Benzoylverbindung  $C_6H_2(O \cdot CH_2)_2(O \cdot C_7H_5O)_2$ , welche sich aus einer Mischung von Alkohol und Nitrobenzol umkrystallisiren lässt. Aus ihm wurden auch zwei krystallinische, bei  $132$  bis  $133^\circ$  und bei  $128^\circ$  schmelzende Acetylverbindungen dargestellt, von denen die erstere mit Eisessig entsteht und in concentrirter Schwefelsäure mit laubgrüner Farbe löslich ist, die zweite mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid gebildet wird. Beide sind leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich und krystallisiren aus letzterem in feinen Nadeln. — Das oben erwähnte gelbe Chinon hat Hofmann auch durch Oxydation der Acetylverbindung des Dimethyläthers der Pyrogallussäure  $C_6H_2(OCH_2)_2O \cdot C_2H_5O$  mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten können.

Fr. Landolph (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Anethol* fortgesetzt. Bei der Einwirkung von *Fluorbor* (3) auf dasselbe entsteht bei gewöhnlicher Temperatur ein harziges Polymerisationsproduct, beim Siedepunkt des *Anethols* wird *Anisol* und ein bei 225 bis 228° siedender, bei -85° nicht erstarrender, nach Campher riechender Körper von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{16}O$  gebildet. Daneben entsteht ein bei etwa 180° siedender *Fluorbor-Fluorwasserstoff*  $BoFl_3 \cdot 3HFl$ , eine wasserhelle Flüssigkeit, welche leicht schon an feuchter Luft in Borsäure und Fluorwasserstoff zerfällt und bei ihrem Siedepunkte Glas angreift.

E. Paternò und F. Canzoneri (4) haben die Versuche von Paternò (5) über den Vergleich von *natürlichem Thymol* und *Thymol aus Campher* (*Carvacrol*, *Cymophenol*) fortgesetzt. Sie beschreiben von dem letzteren Nitroso-, Nitro- und Amido-derivate, welche mit den von R. Schiff (6) aus natürlichem Thymol dargestellten correspondiren. Um das *Nitrosothymol* aus Campher zu erhalten werden 20 g des Thymols mit 15 g Kalihydrat in Lösung gebracht, dann mit 30 g Kaliumnitrit in 10 l Wasser und endlich mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Der ausfallende gelbbraune Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Benzol, Lösen in Alkohol, Ausfällen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Das so erhaltene Nitrosocampherthymol krystallisirt aus Benzol in citronengelben, bei 153° schmelzenden Prismen, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform sind. — Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht es in ein *Amidothymol* über, das in feinen, silberglänzenden, bei 134° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — In alkalischer Lösung liefert das Nitrosothymol bei der Oxydation mit Ferricyankalium ein *Nitrothymol*, welches in blafgelben, bei 77 bis 78° schmelzenden Nadeln anschiefst, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

(1) Compt. rend. 88, 601. — (2) JB. f. 1875, 435; f. 1876, 456. —  
(3) JB. f. 1877, 324. — (4) Gazz. chim. ital. 8, 501. — (5) JB. f. 1875,  
435. — (6) JB. f. 1875, 434.

In einer kurzen Mittheilung giebt L. Barth (1) an, daß aus *Thymol* durch schmelzendes Kali neben Oxybenzoesäure und Oxyterephthalsäure noch zwei andere Säuren gebildet werden, eine von der Formel  $C_{10}H_{12}O_3$  (*Thymoloxyacuminsäure*) (2) und eine andere von der Formel  $C_{10}H_{10}O_3$  (*Thymolsäure*).

L. Barth und J. Schreder (3) haben die Untersuchungen von L. Barth (4) über die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenol fortgesetzt und ausführlich mitgetheilt. Sie erhielten bei dieser Reaction neben den schon früher angegebenen Substanzen und einem hochsiedenden Product, aus dem sich durch Destillation mit Zinkstaub *Diphenyl* und *Diphenylbenzol* (5) gewinnen liefs, ein bei 150 mm zwischen 310 und 330° übergehendes Destillat, das sich zum größten Theil als ein Gemenge von zwei *Diphenolen* (6) erwies. Zur Reinigung und Isolirung derselben wurde das Destillat in Wasser gelöst, zur Abscheidung von färbenden Beimengungen mit Bleizucker versetzt und das Filtrat mit Bleiessig ausgefällt. Der Bleiniederschlag lieferte nach dem Auswaschen mit Wasser, Zerlegen mit Schwefelwasserstoff und Extrahiren mit Aether sowie Verdunsten des letzteren ein bald erstarrendes Oel, aus dem durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Abschlämmen ein Theil der Isomeren erhalten und jedes für sich isolirt werden konnte, während die Hauptmasse ein Gemisch der beiden Körper blieb, das der weiteren Trennung spottete. — Aus dem Filtrat von den Krystallen kann durch Extraction mit Aether oder Versetzen mit Bleiessig u. s. w. noch etwas Diphenol gewonnen werden. — Beim Umkrystallisiren des Gemenges der beiden Isomeren aus Wasser scheidet sich das der Hauptsache nach gebildete  $\alpha$ -*Diphenol*, trotzdem es in Wasser leichter löslich ist als die  $\beta$ -Verbindung, zuerst

(1) Ber. 1878, 567. — (2) Vgl. Czampelik, *Oxyacuminsäure*, JB. f. 1870, 699. — (3) Ber. 1878, 1332. — (4) JB. f. 1870, 589. — (5) Riese, JB. f. 1870, 559; f. 1872, 360; G. Schultz, JB. f. 1878, 382; f. 1874, 437; Abelfans, JB. f. 1876, 371. — (6) Griess, JB. f. 1866, 461; Engelhardt und Latschinoff, JB. f. 1871, 467; Lincke, JB. f. 1878, 438; Döbner, JB. f. 1876, 676.

in langen feinen glatten Nadeln ab. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Xylol und schmilzt bei  $123^{\circ}$ , unter Wasser schon unter  $100^{\circ}$ . Seine wässrige Lösung liefert mit Eisenchlorid eine rein kornblumenblaue Färbung, welche wochenlang ohne Veränderung oder Trübung bestehen bleibt; auf Zusatz von kohlens. Natrium tritt Entfärbung ein, beim Erhitzen scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag ab, der nicht aus Eisenoxyd besteht. Bei der Destillation über Zinkstaub entsteht eine reichliche Ausbeute an Diphenyl (über 70 Proc.). — Mehrstündiges Erhitzen mit Kalihydrat, Jodmethyl und Methylalkohol in Röhren auf  $130^{\circ}$  führt es in das früher erwähnte flüssige *Dianisol* über. — Beim Erwärmen mit einer abgewogenen Menge Schwefelsäure, bis Dämpfe von Schwefelsäure auftreten, entsteht eine in Wasser überaus leicht lösliche *Disulfosäure*  $C_{12}H_4(OH)_2 \cdot (SO_3H)_2$ . Letztere kann als eine lichtgrau gefärbte Krystallmasse erhalten werden, wenn man den geringen Ueberschuss der angewendeten Schwefelsäure annähernd mit den berechneten Mengen von Bleicarbonat absättigt, das Filtrat von Spuren gelösten Bleis durch Schwefelwasserstoff befreit, nach dem Filtriren vom Schwefelblei zur Syrupconsistenz concentrirt und unter dem Exsiccator erstarren läßt. Bei  $110^{\circ}$  zersetzt sich die Säure unter Braunfärbung in eine firnisartige, äußerst hygroskopische Masse. Dieselbe Zersetzung findet auch schon bei längerem Trocknen an der Luft bei  $100^{\circ}$  statt. — Das durch genaues Sättigen der Sulfosäure mit kohlens. Natrium erhaltene *Natriumsalz*  $C_{12}H_4Na_2S_2O_6 + 2H_2O$  scheidet sich in Form feiner sternförmig gruppirter Nadeln aus. Das in Nadeln krystallisirende *Kaliumsalz* enthält 1 Mol.  $H_2O$ . Das *Baryumsalz* und das *Bleisalz* sind in Wasser fast unlöslich. — Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der Sulfosäure mit überschüssigem Aetzkali, Ansäuern der Schmelze, Extraction mit Aether, Verdunsten des letzteren, Lösen in Wasser und Krystallisation im Vacuum wurde ein leicht zersetzlicher, bei  $84^{\circ}$  schmelzender, in kleinen Nadeln krystallisirender Körper von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}O_4$  erhalten. Barth und Schreder nennen ihn *Diärenzcatechin* seiner Formel wegen und auch aus

dem Grunde, weil seine wässerige Lösung mit Eisenchlorid eine hellgrüne Farbenreaction giebt, die auf Zusatz von sehr wenig verdünnter Sodalösung dunkelblau, bei weiterem Zusatz violett und endlich roth wird. Brenzcatechin verhält sich ebenso, nur ist die erste Grünfärbung heller. — Das  $\beta$ -Diphenol stellt in reinem Zustande kleine flimmernde Blättchen dar, die ziemlich schwer in Wasser löslich sind, ohne darin (beim Kochen) zu schmelzen wie das  $\alpha$ -Diphenol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Farbenreaction. Nach einiger Zeit trübt sich die klare Flüssigkeit und es scheiden sich unter Entfärbung grüne Flocken aus. Gegen andere Lösungsmittel verhält es sich wie  $\alpha$ -Diphenol. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert es ebenfalls reichlich Diphenyl. Es schmilzt bei  $190^{\circ}$  und liefert ein in mikroskopischen Octaëdern krystallisirendes *Dianisol*.

M. Goldstein (1) hat Seine (2) Untersuchungen über das *Dinitrodiphenol*, welches durch Oxydation (3) des Orthonitrophenols entsteht, fortgesetzt. Die Metallverbindungen desselben sind sämmtlich amorph; die Kalium- und Natriumverbindungen sind äußerst leicht in Wasser und Alkohol löslich und scheiden sich aus den Lösungen in Form einer schwarzrothen, amorphen Masse aus. — Den Schmelzpunkt der *Dibenzoylverbindung* (2) giebt Goldstein jetzt bei  $191^{\circ}$ , den Erstarrungspunkt bei  $181^{\circ}$  an.

H. Kämmerer und E. Benzinger (4) beobachteten, daß *Phenole in alkalischer Lösung durch Jod* in rothe bis braungefärbte jodhaltige Verbindungen übergeführt werden. Von diesen haben Sie besonders die aus Phenol entstehende näher untersucht. Zur Darstellung derselben werden 300 g Soda in 1 l Wasser gelöst, die Lösung zum Kochen erhitzt, mit 10 g Phenol und dann mit 70 bis 75 g Jod (in einer aus 45 g Jodkalium bereiteten Lösung aufgelöst) versetzt. Zur Entfernung des überschüssigen Jods werden noch etwa 30 g Soda zugegeben,

(1) Ber. 1878, 1848 (Corresp.). — (2) JB. f. 1874, 466; f. 1876, 458. —

(3) Aus Versehen wurde in einem früheren Referat angenommen, daß Goldstein von dem *Diphenol* aus Diphenyldisulfosäure ausgegangen war. G. & —

(4) Ber. 1878, 557.

dann wird die heiße Lösung filtrirt, der rothe Niederschlag mit Wasser, später mit Alkohol ausgewaschen und wiederholt aus Schwefelkohlenstoff, in dem er sich leicht mit intensivrother Farbe löst, umkrystallisirt. In Aether, Benzol und Chloroform ist er unlöslich. Kämmerer und Benzinger fanden, daß er die Zusammensetzung  $C_{18}H_{14}J_4O_2$  hat und halten ihn für *Tetraiod-*

*diphenylendioxyd*  $\begin{array}{c} C_6H_5J_2O \\ | \\ C_6H_5J_2O \end{array}$  und für identisch mit dem von

Lautemann (1) aus Trijodsalicylsäure durch Kochen mit kohlen. Natrium dargestellten Zersetzungsproducte  $C_6H_5J_2O$ . — Mit Natriumamalgam geht es in eine farblose, in Alkalien lösliche Verbindung  $C_6H_5JOH-C_6H_5JOH$  (*Dijoddiphenylhydrochinon*), mit schwefliger Säure in *Tetraioddiphenylhydrochinon*  $C_{18}H_6J_4O_2$  über.

C. Beck (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Dioxydiphenylmethan* ausführlicher veröffentlicht. Im Widerspruch mit den früheren Angaben ist angeführt, daß der *Methyläther*  $C_{18}H_{10}(OCH_3)_2$  den Schmelzpunkt 48 bis 49° besitzt, sowie den Siedepunkt 330 bis 340° und der *Aethyläther*  $C_{18}H_{10}(OC_2H_5)_2$  den Schmelzpunkt 38 bis 39° hat. Der *Essigäther*  $C_{18}H_{10}(OC_2H_3O)_2$  schmilzt nach neuerer Mittheilung bei 69 bis 70°.

Paternò und Mazzara (4) haben das *Benzylkresol*  $C_6H_5(CH_2)(C_7H_7)OH$  erhalten, indem Sie Benzylchlorür in Gegenwart von Zink auf Kresol einwirken ließen, als eine ölige, bei 260 bis 265° bei 40 mm Barometerstand siedende Flüssigkeit. Das *Acetylderivat* derselben siedet unter gleichem Druck bei 245 bis 246°. Mit Natrium und Kohlensäure geht sie in eine Säure über, die aus Wasser in über 100° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

R. Fabinyi (5) erhielt bei der Einwirkung von *Zinntetrachlorid* auf ein kalt gehaltenes Gemenge von *Phenol* und *Paraaldehyd* einen Körper von der Constitution  $CH_2 \cdot CH=(C_6H_4 \cdot OH)_2$ ,

(1) JB. f. 1861, 596. — (2) Ann. Chem. 1894, 818. — (3) JB. f. 1877, 568. — (4) Ber. 1878, 1884 (Corresp.). — (5) Ber. 1878, 288.

den Er als *Diphenoläthan* bezeichnete. Zur Reindarstellung desselben wird das halbfeste, braunrothe harzige Reactionsproduct zunächst mit Wasser wiederholt ausgewaschen und dann durch wiederholtes Schmelzen unter Wasser von den letzten Antheilen des Zinnsalzes befreit. Hierauf wird das überschüssige Phenol und etwa gebildeter Crotonaldehyd durch Einleiten von Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, nach dem Entfernen des Aethers bei einem Druck von 0 bis 10 mm destillirt und das bei 225 bis 230° Uebergegangene durch Auskochen mit Ligroin von Phenol und den übrigen Verunreinigungen befreit. In kochendem Benzol gelöst und bis zur starken Trübung mit Ligroin versetzt ergibt der Rückstand in einigen Stunden eine prachtvolle Krystallisation von *Diphenoläthan* mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Benzol in weissen, concentrisch gruppirten, starken Nadeln. Beim Umkrystallisiren aus Wasser krystallisirt der Körper benzolfrei in weichen weissen, stark glänzenden Blättchen, die bei 122° (uncorrigirt) zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, die sich von 180° an stark röthet und bei 230° gänzlich verkohlt. Von Natronlauge und Ammoniak wird er ohne Veränderung zu erleiden gelöst und durch Säuren wieder ausgefällt. Mit Kali geschmolzen scheint die Substanz bei 180° nicht erheblich verändert zu werden, bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein. In der wässerigen Lösung des Diphenoläthans erzeugt basisches Bleiacetat einen weissen, voluminösen Niederschlag, welcher sich in Essigsäure leicht löst. Eisenchlorid ruft einen gelbbraunen Niederschlag hervor, salpetrige Säure eine dunkelgrüne Färbung. Beim Erwärmen mit verdünnter ammoniakalischer Silberlösung erfolgt Zersetzung unter Abscheidung eines Silberspiegels und Auftreten von Aldehydgeruch. Brom führt die Verbindung in essig. Lösung in ein in drusigen Krystallen anschliessendes Bromderivat über. — *Dibenzoyldiphenoläthan*,  $C_{28}H_{24}O_4$ , aus Diphenoläthan und Benzoylchlorid erhalten, krystallisirt aus Alkohol in feinen, glänzenden, gelblichweissen langen Nadeln, aus Aceton, in dem es leichter als in anderen Lösungsmitteln löslich ist, in messbaren zugespitzten Prismen. Es ist schwer in Benzol,

in Aether nur in der Wärme löslich und schmilzt bei  $152^{\circ}$ ; Färbung der Substanz tritt erst bei  $270^{\circ}$  ein. Der geschmolzene Körper erstarrt erst wieder bei  $90^{\circ}$ .

Nach H. Ewald (1) entsteht *Hydrocörolignonkalium*  $C_{12}H_{18}K_2O_6 + 4H_2O$  beim Kochen von Hydrocörolignon (2) mit starker wässeriger Kalilauge und scheidet sich beim Erkalten in goldgelben langgestreckten Blättchen aus. — Beim Erhitzen mit seinem  $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht entwässerten methylschwefels. Kalis und etwas absolutem Methylalkohol während 6 Stunden auf  $140^{\circ}$  geht es in *Hexamethoxyldiphenyl*  $C_{12}H_4(OCH_3)_6$  über, das in farblosen seideglänzenden, bei  $126^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt, die in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind. — *Dibromhexamethoxyldiphenyl*  $C_{12}H_2Br_2(OCH_3)_6$  fällt bei Zusatz von Bromwasser zu der essigs. Lösung der vorigen Verbindung und krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in weissen, bei 138 bis  $140^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, die von concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe gelöst werden. Mit Chlorwasser entsteht in derselben Weise das aus Alkohol in farblosen, sich leicht schwach-röthenden Nadeln krystallisirende *Dichlorhexamethoxyldiphenyl*  $C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_6$ .

A. Steiner (3) hat das von Jäger (4) durch Reduction des Dithymoltrichloräthans erhaltene *Dithymoläthan* (5) direct aus Thymol (50 Thl.), Paraldehyd (10 Thl.), Zinnchlorid und Chloroform darstellen können. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich bald dunkelroth, wird nach und nach undurchsichtig und bildet schliesslich eine zähe, gelbe Masse. Das Zusetzen von Zinnchlorid wird so lange fortgesetzt, als noch eine geringe Erwärmung stattfindet und bis die Masse weisse Dämpfe auszusstoßen beginnt. Man läßt die zähe Masse einige Stunden stehen, bringt Wasser hinzu und destillirt das Chloroform ab. Aus dem Rückstand wird das überschüssige Thymol durch Behand-

(1) Ber. 1878, 1623. — (2) JB. f. 1873, 504; f. 1876, 464; vgl. auch Cedrret unter Pyrogallussäure in diesem Bericht S. 567. — (3) Ber. 1878, 287. — (4) JB. f. 1874, 493; f. 1877, 602. — (5) Vgl. *Diphenoläthan* in diesem Bericht S. 592.



lung mit Wasserdampf entfernt, die erhaltene feste Masse getrocknet und aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich die größte Menge des Dithymoläthans als kleine weisse Nadeln ab, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden. Aus diesem krystallisirt es in kleinen weissen Nadeln, aus Alkohol in grossen Platten, die bald an der Luft verwittern. Es ist leicht in kaltem Alkohol, Methylalkohol, Aether und Chloroform löslich, schwer in kaltem Benzol, beinahe unlöslich in kochendem Petroleumäther. Bei 185° schmilzt es und läßt sich bei höherer Temperatur unzersetzt destilliren. Von Alkalien wird es in der Kälte wenig, beim Erwärmen leicht ohne Zersetzung gelöst. — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160 bis 170° entsteht das *Diacetyldithymoläthan*  $C_{36}H_{34}O_4$ , welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform, Benzol und heissem Petroleumäther ist und aus Alkohol in kleinen, farblosen, bei 100° schmelzenden Nadeln krystallisirt, welche bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig sind. — Das durch Erhitzen von Dithymoläthan mit Benzoylchlorid bei 150° dargestellte *Dibenzoyldithymoläthan*  $C_{36}H_{32}O_4$  ist leicht löslich in Chloroform, heissem Alkohol, Aether, Aceton, schwer dagegen in denselben Lösungsmitteln in der Kälte. Aus Alkohol krystallisirt es in farblosen, bei 190° schmelzenden Nadeln. Es läßt sich unzersetzt destilliren. — *Diäthylidithymoläthan*  $C_{36}H_{38}O_2$ , durch Erhitzen von Dithymoläthan in Alkohol mit Jodäthyl und Aetzkali am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhalten, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, büschelförmig gruppirten Nadeln, die bei 72° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Petroleumäther und Methylalkohol. — Bei der Oxydation von Dithymoläthan oder dessen Acetylderivat mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entsteht *Thymochinon*.

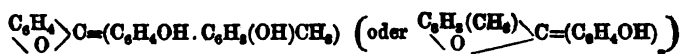
E. und O. Fischer (1) führten den Nachweis, daß dem *Aurin* die Formel  $C_{19}H_{14}O_3$  zukomme und daß es ein Derivat

(1) Ber. 1878, 478.

des Triphenylmethans sei, indem es Ihnen gelang, das aus Aurin nach der Angabe von Dale und Schorlemmer (1) dargestellte Leukanilin in jenen Kohlenwasserstoff überzuführen. — Hierauf geben auch Dale und Schorlemmer (2) an, daß ihre neuen Untersuchungen ebenfalls zu der Formel  $C_{19}H_{14}O_3$  führen.

H. Caro und C. Gräbe (3) stellten vergleichende Untersuchungen über *Rosolsäure* (4)  $C_{20}H_{16}O_3$  aus dem Hauptbestandtheil des technischen Fuchsin und *Aurin*  $C_{19}H_{14}O_3$  aus Phenol und Pararosanilin an und schlagen für das Aurin auch den Namen *Pararosolsäure* vor. Das *Aurin* wird durch Salzsäure aus heißer alkalischer Lösung in sehr charakteristischen haarfeinen Nadeln gefällt, welche sich in der verdünnten siedenden Flüssigkeit, ohne zu schmelzen, lösen und sich beim Erkalten als ein Haufwerk verfilzter Nadeln von einem der Chromsäure ähnlichen Schimmer und röthlichgelber Farbe ausscheiden. Die *Rosolsäure* bildet unter gleichen Umständen stets metallischgrüne zusammengeschmolzene Harztröpfchen, die erst langsam erstarren und nie in Nadeln übergehen. Während die *Triacetylleukorosolsäure* bei 148 bis 149° schmilzt, zeigt das *Triacetylaurin* aus Phenol wie aus Pararosanilin den Schmelzpunkt 138 bis 139° und krystallisirt in langen farblosen Säulen, die unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Aether löslich sind. — Das *Triacetylhydrocyanaurin* löst sich nicht in Wasser, sehr schwer in kaltem, ziemlich schwer in heißem Alkohol und krystallisirt in farblosen Säulen, die bei 193 bis 194° schmelzen. Der Schmelzpunkt der *Triacetylhydrocyanrosolsäure* liegt bei 143°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 220 bis 250° geht das Aurin in *Dioxybenzophenon* (5) und Phenol über:  $C_{19}H_{14}O_3 + H_2O = CO(C_6H_4.OH)_2 + C_6H_5.OH$ . Sie nehmen für das Aurin die Constitutionsformel  $\begin{matrix} C_6H_5 \\ \diagdown \\ O \end{matrix} > C(C_6H_4.OH)_2$  und für *Rosolsäure*

(1) JB. f. 1877, 601. — (2) Ber. 1878, 708, 1556; vgl. auch P. Guksiansz, Ber. 1878, 1179 und Chem. News 37, 218. — (3) Ber. 1878, 1116. — (4) JB. f. 1877, 597. — (5) Ber. 1878, 1848; vgl. auch Ketone S. 680.



an, deren Richtigkeit durch die Untersuchungen von E. und O. Fischer (1) über Rosanilin bestätigt wird.

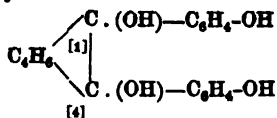
K. Zulkowsky (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Corallin* (4) fortgesetzt und ausführlich mitgetheilt. Für die Darstellung des Corallins giebt Er jetzt folgende Methode an. 1 Thl. Phenol wird nach und nach mit  $\frac{2}{3}$  Thl. Schwefelsäure-ersetzt und durch 10 stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade in Phenolsulfosäure möglichst übergeführt. Zu der Mischung werden 0,7 Thl. entwässert (5) Oxalsäure auf einmal zugegeben und das Gemenge so lange auf 125 bis 130° erbitzt, bis die Gasentwicklung (6) nur schwach geworden ist, und bis der Kolbeninhalt beim Abkühlen aus einer dicklichen dunkelgefärbten Masse besteht. Das Reactionsproduct wird noch warm in Wasser gegossen, ausgewaschen und mit Dampf in Wasser ausgekocht, um die Phenolsulfosäure, Schwefelsäure und das Phenol zu entfernen. Die Ausbeute an Corallin beträgt nach dieser Methode 70 Proc., während Fresenius (6) 16 bis 17 Proc. als größte Ausbeute erhielt. — (Wenn man das Phenol ganz, zu  $\frac{2}{3}$ , oder zu  $\frac{1}{3}$  durch *Kresol* ersetzt, so erhält man ein Corallin, welches ein schwarzes pechartiges Aussehen und keinen Metallglanz besitzt.) — Das Corallin besteht aus einem Gemenge von krystallisirbaren Substanzen (20 Proc.), die nach Zulkowsky der nascirenden Kohlensäure ihre Entstehung verdanken und aus amorphen, durch nascirendes Kohlenoxyd erzeugten Körpern (80 Proc.). Zu den ersteren gehört eine *Rosolsäure mit Metallglanz*  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  [Rosolsäure von Caro und Gräbe (7)?] und eine *granatrothe Rosolsäure*  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (Aurin, Pararosolsäure), zu den

(1) Ber. 1878, 1079. — (2) Ann. Chem. 1894, 109; Ber. 1878, 891 und 1426. — (3) JB. f. 1877, 600. — (4) JB. f. 1873, 402. — (5) JB. f. 1873, 419. — (6) Nach Gukassians gleiche Theile  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ ; daneben entsteht aber nach Zulkowsky (Ber. 1878, 1481) noch Ameisensäure; vgl. auch Dale und Schorlemmer, Ber. 1878, 1556. — (7) Vgl. das beständige Referat S. 595.

letzteren die schon früher (1) erwähnte *Pseudorosolsäure* (harzartig) und das *Corallinphtalein*. Um diese Körper von einander zu trennen wird das rohe Corallin gepulvert, in Wasser vertheilt und durch Zusatz von Natronlauge und Erwärmen in Lösung gebracht. Beim Einleiten von schwefliger Säure, bis die Flüssigkeit danach riecht, tritt Entfärbung der Lösung und Abscheidung der amorphen Corallinbestandtheile ein, während die krystallinischen in Lösung bleiben. Durch Zusatz von Wasser und mehrtägiges Stehen werden aus dieser Lösung die letzten Antheile von Harz entfernt, dann das Filtrat auf 70 bis 80° erhitzt, mit Salzsäure die Rosolsäuren in Freiheit gesetzt und nach dem Auswaschen und Trocknen aus 60 procentigem Weingeist durch fractionirte Krystallisation getrennt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Zunächst krystallisirt die Rosolsäure mit Metallglanz und eine violette nadelartige Verbindung, dann das Aurin, schliesslich Leukorosolsäuren. — Die *Rosolsäure mit Metallglanz* besteht aus büschelförmigen Krystallgruppen, oft fächerförmig angereicht, deren Krystallsystem unbestimmbar ist. Die Farbe ist im durchfallenden Lichte dunkelrosenroth, im polarisirten hyacinthroth, im reflectirten zeigen die Krystalle eine metallgrüne Farbe. Sie löst sich in Weingeist zu einer gelbrothen Flüssigkeit, die mit Alkalien oder Ammoniak versetzt eine reine Carminfarbe annimmt. Die entsprechende, in 50 volumprocentigem Alkohol, Zinkstaub und etwas Essigsäure erhaltene *Leukorosolsäure*  $C_{20}H_{18}O_8$  bildet ziemlich grosse nadelförmige Krystalle von rhombischer Gestalt, welche meistens (nach Makowsky) die Form  $4P \cdot \infty P\infty \cdot \ddot{P}\infty$  besitzen. Sie erscheinen im durchgelassenen Lichte lichthoniggelb, im polarisirten etwas dunkler ohne metallischen Schimmer. — Die *granatrothe Rosolsäure* (Aurin) besteht nach Makowsky aus einzelnen oder in Gruppen angeordneten tafelförmigen Krystallen, welche dem rhombischen Krystallsysteme angehören und folgende Combinationen zeigen: 1)  $\infty P\infty$ ,  $m\ddot{P}\infty$ ; 2)  $\infty\ddot{P}\infty$ ,

(1) JB. f. 1877, 600.

$m\ddot{P}\infty, \infty\ddot{P}\infty$ . Die Farbe ist im durchgelassenen Lichte dunkel-rosenroth, im polarisirten hyacinthroth und bei gekreuzten Nicols etwas dunkler werdend. Im reflectirten Lichte zeigen diese Krystalle einen prachtvollen himmelblauen Flächenschimmer. Sie löst sich in Weingeist zu einer gelbroth gefärbten Flüssigkeit, die mit Alkalien oder Ammoniak eine reine Carminfarbe annimmt. Die entsprechende *Leukoverbindung* besitzt die Zusammensetzung  $C_{19}H_{16}O_3$ . — Die oben erwähnte *violette Substanz* tritt nach Makowsky in losen nadelförmigen Krystallen auf, deren Form tetragonalen Prismen entspricht. Die Farbe ist im durchgelassenen Lichte blauroth, ebenso im polarisirten, bei gekreuzten Nicols hingegen feuerroth. In Weingeist löst sie sich mit braungelber Farbe, die durch Alkalien und Ammoniak carminroth wird. Sie schmilzt theilweise gegen  $150^\circ$  zu einer lebhaft grünen, metallglänzenden spröden Masse. Ihr kommt wahrscheinlich die Formel  $C_{19}H_{14}O_3 + H_2O$  zu. Das *Leukoprodukt* ist identisch mit dem aus der granatrothen Rosolsäure. — Die amorphen, auf oben angegebene Weise von den krystallinischen getrennten Corallinbestandtheile bestehen aus farbloser *Pseudorosolsäure* und deren Oxydationsproduct *Corallinphtalein*. Die Pseudorosolsäure  $C_{20}H_{16}O_4$ , welche dem Corallin die harzartige Beschaffenheit ertheilt, stellt in frischem Zustande eine compacte, mehr oder weniger röthlich gefärbte Masse dar, welche sehr leicht schmilzt und hierbei eine röthere Farbe annimmt. Von Alkalien wird sie mit violettrother Farbe gelöst, aus diesen Lösungen wird durch Zinkstaub oder Natriumamalgam und nachheriges Versetzen mit Salzsäure ein reineres Product in weißen Flocken erhalten. Mangans. Kalium oder Ferricyan- kalium liefern mit den alkalischen Lösungen das dem Phenolphtalein (1) isomere *Corallinphtalein*  $C_{20}H_{14}O_4$ . Für dieses nimmt Zulkowsky die Constitution



(1) JB. f. 1876, 482.

an, weil es aus Phenolparasulfosäure entstanden :



Das Corallinphtalein bildet ein stark abfärbendes amorphes, wie Colcothar aussehendes Pulver, das sich in Weingeist mit tiefbraungelber, in Alkalien mit violettrother Farbe löst. Es kann bis auf  $140^\circ$  erhitzt werden ohne zu schmelzen. In verdünnt alkoholischer Lösung besitzt es eine deutliche chamoisfarbige Fluorescenz. Es ist ein Farbstoff und färbt gebeizte Wolle oder Seide goldgelb, ähnlich wie der Orlean, ungebeizte nicht. — In Eisessig liefert es mit Brom ein hellziegelrothes *Tetrabromcorallinphtalein*  $\text{C}_{30}\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}_4$ , mit Salpetersäure ein *Tetranitrocorallinphtalein*  $\text{C}_{30}\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{NO}_2)_4$ , das Wolle ähnlich der Pikrinsäure färbt. Beim Erhitzen mit Ammoniak geht es in eine rothe, mit Anilin in eine blaue Verbindung über. Sein Hydroproduct geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in eine weisse amorphe, bei  $100^\circ$  unter theilweiser Zersetzung schmelzende *Diacetylverbindung* über, welche die Zusammensetzung  $\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$  hat.

A. W. Hofmann (1) hat das von Reichenbach (2) entdeckte, später von A. Grätzel (3) wieder aufgefunden und von Liebermann (4) näher untersuchte *Pitakall* (Salz des Eupittons)  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{O}_8$  durch Behandlung von *Pyrogallussäuredimethyläther* mit *Sesquichlorkohlenstoff* ( $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ) und alkoholischem Kali erhalten und die daraus abgeschiedene *Eupittonsäure* als *sechsfach-methoxylierte Rosolsäure*  $= \text{C}_{12}\text{H}_8(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_6\text{O}_8$  erkannt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure liefert sie Chlormethyl und Pyrogallussäure (5). — Durch alkoholisches Ammoniak wird sie bei  $160$  bis  $170^\circ$  in eine Base übergeführt, die sich in concentrirten Säuren mit gelbrother, in verdünnten mit blauer Farbe löst, in diesen Lösungen Seide und Wolle direct färbt und wahrscheinlich *methoxyliertes Pararosanilin*  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}(\text{OCH}_3)_6\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist. — Auf eine Bemerkung von C. Liebermann (6) über

(1) Ber. 1878, 1455. — (2) Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. 68, 1.

— (3) Vgl. Wagner's Jahresber. f. 1877, 940. — (4) JB. f. 1876, 901. —

(5) Ber. 1876, 337. — (6) Ber. 1878, 1104.

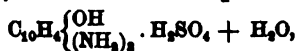
denselben Gegenstand und auf die bezügliche Entgegnung A. Grätzels (1) muß verwiesen werden.

Ä. G. Eckstrand (2) stellte durch Erwärmen von gewöhnlichem *Dinitronaphtol* (Schmelzpunkt  $138^{\circ}$ ) mit dem vierfachen Gewichte einer Mischung aus gleichen Theilen rauchender und gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure auf  $40$  bis  $50^{\circ}$  (3) ein *Trinitronaphtol* (*Naphtopikrinsäure*) dar. Die Reaktionsmasse wurde in Wasser gegossen, der gelbe flockige, wesentlich aus Naphtopikrinsäure (20 bis 25 Proc.) und unverändertem Dinitronaphtol bestehende Niederschlag ausgewaschen, mit Alkohol und dann mit etwas Eisessig ausgekocht und endlich so lange aus Eisessig umkrystallisirt, bis das Product den Schmelzpunkt  $176^{\circ}$  zeigte. Das Trinitronaphtol löst sich in 364 Theilen kaltem, leichter in heißem Eisessig und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel, so wie aus Wasser in kleinen gelben glänzenden Blättchen oder Prismen; von Alkohol und Benzol wird es nur wenig aufgenommen. — Das *Kaliumsalz*  $C_{10}H_4(NO_2)_3OK + H_2O$  löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 397 Theilen Wasser und krystallisirt aus concentrirten Lösungen in Nadeln, aus verdünnten in rothen Blättchen; in wasserfreiem Zustande ist es orangegelb. — Das *Natriumsalz*  $C_{10}H_4(NO_2)_3ONa + H_2O$  bildet rothe prismatische Krystalle, die sich in 36 Theilen kalten Wassers lösen und beim Trocknen orangegelb werden. — Das in langen orangefarbenen Nadeln anschießende *Ammoniumsalz* löst sich in 63 Theilen kalten Wassers. — Das *Baryumsalz*  $[C_{10}H_4(NO_2)_3O]_2Ba + 2\frac{1}{2} H_2O$  bildet gelbe, beim Erhitzen roth werdende Nadeln, die sich in 1106 Theilen kalten Wassers lösen. — Das in gelben warzenförmig vereinigten Nadeln krystallisirende *Calciumsalz*  $[C_{10}H_4(NO_2)_3O]_2Ca + 3\frac{1}{2} H_2O$  löst sich in 265 Theilen kalten Wassers. — Das *Bleisalz* wird als hellgelber, das *Silbersalz* als orangefarbener Niederschlag erhalten; beide Verbindungen lösen sich in vielem siedendem Wasser und kry-

(1) Ber. 1878, 2085. — (2) Ber. 1878, 161. — (3) Bei längerem Kochen entsteht nach Martius Oxalsäure und Phtalsäure.

stallisiren in gelben Nadeln. Die Salze der Naphtopikrinsäure zeigen überhaupt ein bedeutendes Krystallisationsvermögen; sie werden von heißem Wasser durchweg weit leichter aufgenommen wie von kaltem und sind auch in Weingeist löslich; erhitzt verpuffen sie. — Zinn und Salzsäure führt das Trinitronaphtol in ein *Zinn-Triamidonaphtoldoppelsalz*  $C_{10}H_4(NH_2)_3OH \cdot HCl + SnCl_2 + H_2O$  über, welches in farblosen, wohl ausgebildeten, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen erhalten wird. Erhitzt färbt sich dieses Salz roth, ebenso veranlaßt viel Wasser eine intensiv rothe Lösung, welche durch Eisenchlorid ins Braunschwarze umschlägt. — Wird das Doppelsalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelzinn eingedampft, so krystallisiren schöne weißse seideglänzende Nadeln (wahrscheinlich *saures* Triamidonaphtol), die sich an der Luft oder bei Zusatz von Eisenchlorid, roth färben.

Th. Diehl und V. Merz (1), welche die Untersuchung von Eckstrand fortsetzten, theilten eine bessere Darstellungsmethode des *Trinitronaphtols* mit. Nach Ihnen wird 1 Thl. Dinitronaphtol fein gepulvert und in 10 bis 15 Thl. concentrirter Schwefelsäure zertheilt, dann zu der gut gekühlten, kräftig durchgührten Mischung langsam und in Schwefelsäure gelöst  $1\frac{1}{2}$ , bis  $1\frac{1}{2}$  mal so viel rauchender Salpetersäure hinzugesetzt, als die Theorie verlangt. Die Reaktionsmasse wird etwa 10 Tage in kaltes Wasser gestellt und während dieser Zeit oft durchgührt, dann in Eiswasser gegossen und der ausgefallene Niederschlag durch Auskochen mit Eisessig von Dinitronaphtol befreit. Sie erhielten nach dieser Methode bis 84 Proc. der theoretischen Ausbeute. — Bei der Oxydation des Trinitronaphtols in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat entsteht *Oxalsäure* und *Nitrophthalsäure*. — Das mit Zinn und Salzsäure reducirte Trinitronaphtol liefert mit Schwefelsäure das in Wasser leicht lösliche *Schwefelsäuretriamidonaphtol* :



(1) Ber. 1878, 1661.



das in trockenem Zustande ziemlich beständig ist, in Lösung jedoch beim Schütteln rasch, durch Eisenchlorid augenblicklich gefärbt wird. — *Salzsäureamidodiimidonaphtol*



entsteht beim Behandeln von salzs. Triamidonaphtol (s. oben) mit Eisenchlorid und scheidet sich hierbei in dunkelgrün metallisch glänzenden Schuppen ab. Es wird wenig von Aether und concentrirter Salzsäure, etwas besser von Wasser und Alkohol gelöst. Diese Lösungen sind dunkelroth, färben Wolle und Seide braunroth und werden beim Kochen unter Abscheidung blauschwarzer Flocken zersetzt. — Mit Kaliumdichromat entsteht in den Lösungen braunrothes, in siedendem Wasser wenig mit blutrother Farbe lösliches *Chromsäureamidodiimidonaphtol*  $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{CrO}_4$ . — Das *Platindoppelsalz*  $(\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$  bildet dunkelbraune, in Wasser schwer lösliche Flocken. Das freie *Amidodiimidonaphtol*  $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{NH}_2)\text{N}_2\text{H}_2$  fällt aus seinen Salzen auf Zusatz von Alkalien in braunrothen, aus sehr feinen Nadelchen bestehenden Flocken. Es ist in Wasser, kaltem Benzol und Aether nur spurenweise, in kaltem Alkohol wenig, in heißem leicht löslich und krystallisirt aus den hellgelben bis dunkelrothen Lösungen in büschelförmig gruppirten Nadeln. Von Ammoniak wird es ziemlich gelöst. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure geht es wieder in Triamidonaphtol über.

Th. Diehl (1) hat sich mit der Darstellung und Untersuchung von *Halogenderivaten* (2) des *Alizarins* beschäftigt. *Monochloralizarin*  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{ClO}_4$  wurde durch mehrtägiges Einleiten von Chlor in eine kalt gesättigte, kalt gehaltene Lösung von Alizarin in Schwefelkohlenstoff, der etwas Jod zugesetzt worden war, erhalten. Beim Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein hellgelber Rückstand, der in Natronlauge gelöst, siedend mit

(1) Ber. 1878, 187. — (2) Stenhouse ließ Bromwasser auf eine heiße alkoholische Lösung von Alizarin einwirken; Perkin stellte ein Monobromalizarin dar JB. f. 1874, 485.

Schmelze gefällt und schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Das Monochloralizarin löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser. Von Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol wird es mit gelbrother, von concentrirter Schwefelsäure mit röthlichbrauner, von caustischen Alkalien mit rothvioletter, von Ammoniak mit tiefrother Farbe aufgenommen, und werden von der alkalischen Lösung alle Strahlen des Spectrums bis auf die rothen absorbirt. Durch Kalk- und Barytwasser entstehen in heissen wässerigen Lösungen des Monochloralizarins violett gefärbte Niederschläge, durch alkoholisches Bleiacetat eine carminrothe Fällung. Beizen werden von ihm rasch und kräftig angefärbt; die hervorgebrachten Farbtöne sind mehr orange als die von Alizarin unter gleichen Umständen hervorgerufenen. Die Verbindung schmilzt bei 244 bis 248° und sublimirt bei höherer Temperatur unter theilweiser Verkohlung in schönen rothen Nadeln. — *Dichloralizarin*  $C_{14}H_6Cl_2O_4$  wird erhalten (mehr wie 90 Proc. der theoretischen Ausbeute), wenn man Alizarin mit Antimonpentachlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 90 bis 100° erhitzt und wird durch Lösen des Reactionsproductes in Alkohol, Eindampfen des Filtrats, Versetzen mit einer wässerigen Lösung von Weinsäure, Aufnehmen des Niederschlags mit Kalilauge, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es schmilzt bei 208 bis 210° und sublimirt in sehr schönen orangerothern Spießsen. Von Wasser wird es sehr leicht mit orangerother Farbe gelöst und krystallisirt aus einer heiss gesättigten Lösung in kleinen rothgelben Warzen. Von Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig wird es leicht mit gelbrother Farbe aufgenommen und aus dem letzteren Lösungsmittel in grossen Warzen erhalten. Die Farbe der alkalischen Lösungen ist roth mit sehr schwachem Violettschich; sie zeigt Absorptionsbänder im Roth und Orange. Kohlens. Alkalien und Ammoniak lösen die Dichlorverbindung mit tiefrother, Schwefelsäure mit orangerother Farbe. Kalk- und Barytwasser erzeugen rothviolette Fällungen, die in heissem Wasser etwas löslich sind. Essigs. Blei verursacht in alkoholischer Lösung eine braunrothe Fällung. Es färbt Beizen leicht und intensiv an,

und zwar die Thonerdebeizen schön orange, Eisenbeizen braun und ist die Färbung ähnlich der von Nitroalizarin hervorge-  
 rufenen. — *Tetrachloralizarin*  $C_{14}H_4Cl_4O_4$  entsteht beim Erhitzen  
 von Fünffach-Chlorantimon im Einschmelzrohr auf  $100^\circ$ . Der  
 dunkelbraune Rückstand wird mit Säure ausgekocht, in Na-  
 tronlauge gelöst, durch Säure gefällt und endlich aus Benzol-  
 alkohol gereinigt, wobei ein rothbraunes krystallinisches Pulver  
 erhalten wird. Es beginnt bei  $260^\circ$  zu schmelzen, verkohlt aber  
 bei höherer Temperatur fast gänzlich. Von Wasser wird es  
 nicht, von Eisessig, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und  
 heißem Alkohol dagegen leicht gelöst; von Natronlauge wird  
 es mit brauner Farbe aufgenommen. Beizen färbt es nicht an. —  
 Höher substituirte Chlorderivate des Alizarins konnten nicht  
 dargestellt werden; beim Erhitzen auf  $200^\circ$  findet theilweise,  
 auf  $240^\circ$  vollständige Zersetzung in Perchlorbenzol, Perchlor-  
 äthan, Perchlormethan und Kohlensäure statt. — *Monobrom-  
 alizarin*  $C_{14}H_7BrO_4$  wird durch Schmelzen von Tribromanthra-  
 chinon mit Kali bei  $180^\circ$  erhalten; es ist schwer löslich in Alkohol,  
 leicht in Eisessig und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel  
 in kleinen rothbraunen, bei  $280^\circ$  schmelzenden Schuppen, es färbt  
 Beizen ähnlich wie Alizarin und ist wahrscheinlich mit der von  
 Perkin (1) dargestellten, gleich zusammengesetzten Substanz  
 identisch. — *Dibromalizarin*  $C_{14}H_4Br_2O_4$  entsteht bei längerem  
 Erhitzen von Alizarin mit dem doppelten Gewicht Brom und  
 wenig Jod im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von  
 $100^\circ$ . Beim Lösen der Masse in Natronlauge, Ausfällen der  
 tiefrothen Lösung mit Salzsäure und Umkrystallisiren des  
 hellbraunen Niederschlages aus Eisessig wird es in braungelben,  
 bei 168 bis  $170^\circ$  schmelzenden Krystallwarzen erhalten, die schwer  
 in Alkohol und kochendem Wasser, leicht in Eisessig, Schwefel-  
 kohlenstoff und Chloroform löslich sind. Es sublimirt unter  
 partieller Verkohlung in braunrothen kleinen Nadeln. Kaustische  
 und kohlens. Alkalien oder Ammoniak lösen es mit dunkelrother

(1) JB. f. 1874, 485.

Farbe; die Lösung zeigt die gleichen Bänder wie eine gleichstarke Lösung von Dichloralizarin. Baryt- und Kalkwasser geben unlösliche Niederschläge, Bleiacetat verursacht eine kirschrothe Fällung. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist braunroth. Es färbt Thonerdebeizen lebhaft orange, Eisenbeizen braun an; die Farbe ist ähnlich der von Dichloralizarin hervorgebrachten. — *Tetrabromalizarin* wird durch Erhitzen von Alizarin und überschüssigem Bromjod bei 180° dargestellt. Der dunkle Röhreninhalt löst sich mit rothbrauner Farbe auf, im Rückstand bleibt ziemlich viel Kohle. Das Reactionsproduct wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und hierbei in krystallinischen Körnern erhalten. Tetrabromalizarin ist in Alkohol und Wasser fast unlöslich; Eisessig löst es mit rothbrauner Farbe. Die Lösungen in Alkalien oder concentrirter Schwefelsäure sind dunkelroth bis braunroth gefärbt. Kalkwasser, Barytwasser und alkoholisches Bleiacetat geben braunrothe Niederschläge. Die Tetrabromverbindung schmilzt erst bei höherer Temperatur, sublimirt jedoch nicht krystallinisch, sondern unter bedeutender Verkohlung nur als hellbrauner Anflug; Beizen färbt sie nicht an. — Höher substituirte Bromderivate des Alizarins konnten nicht erhalten werden, Tetrabromalizarin wurde beim Erhitzen mit Bromjod schon bei 200° theilweise, bei 250° jedoch vollständig in Kohlensäure, Perbrommethan und *Pentabrombenzol* (Schmelzpunkt 260°, löslich in Chloroform und Toluol mit gelber Farbe) verwandelt.

C. Gräbe (1) hat ein von Brunck entdecktes, aus *Nitroalizarin* und *Glycerin* dargestelltes *Alizarinblau* näher untersucht. Dasselbe kommt in Form eines dünnen, bräunlich-violetten Teiges in den Handel und ist ähnlich anzuwenden wie Alizarin. Wegen seiner Schwerlöslichkeit, seiner grossen Neigung unlösliche Kalkverbindungen zu bilden ist es etwas schwieriger aufzufärben und aufzudrucken wie Alizarin. Das Auffärben wird

(1) Ber. 1878, 522 u. 1646. Ueber die spectralanalytische Untersuchung des Alizarinblaus vgl. H. W. Vogel, Ber. 1878, 1371.

durch einen geringen Zusatz von Seifenlösung zu dem Bade sehr erleichtert. Das Alizarinblau besitzt die Zusammensetzung  $C_{17}H_9NO_4$  und entsteht nach der Gleichung  $C_{14}H_7O_4(NO_2) + C_3H_5O_3 = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + 2O$ . Es ist in Wasser beinahe unlöslich, ziemlich schwer in Alkohol und Benzol löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in metallglänzenden, braunvioletten, bei  $270^\circ$  schmelzenden Nadeln, die über ihren Schmelzpunkt erhitzt orangerothe Dämpfe bilden, welche sich in Form blauschwarzer Nadeln condensiren. Mit Säuren und Basen verbindet es sich zu Salzen. Mit Schwefelsäure und Salzsäure liefert es roth gefärbte Nadeln, welche bei einem Ueberschufs von Säure beständig sind und durch Auswaschen mit Wasser zerlegt werden. Mit verdünnten Alkalien entstehen grünblaue Lösungen, aus denen durch einen Ueberschufs von Alkali die Salze des Alizarinblaus gefällt werden. Mit Kalk-, Baryt-, Silber- und Eisensalzen bildet das Alizarinblau grünliche oder blaue, mit Thonerde röthlichblaue, mit Chromoxyd blauviolette, mit Zinnsalz rothviolette Lacke. Die mit Eisen gebeizten Stoffe nehmen eine dem Indigo ähnliche Farbe an. Diese Farben sind sehr beständig und werden weder durch Seifenlösung noch durch Chlorkalk verändert. — Mit Zinkstaub, Traubenzucker u. a. w. erhält man aus Alizarinblau bei Gegenwart eines Alkalis eine gelbbraune Lösung, aus der sich durch Einwirkung der Luft wieder Alizarinblau abscheidet; ungebeizte Stoffe in jene Küpe gebracht färben sich an der Luft blau. — Wird Alizarinblau mit der zehnfachen Menge Zinkstaub destillirt, so geht eine Base von der Zusammensetzung  $C_{17}H_{11}N$  über; sie wird durch Auflösen des Destillats in heißer verdünnter Salzsäure, Fällen des Filtrats mit Ammoniak und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol rein erhalten. Diese Base löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt in Blättchen oder Tafeln, die häufig eine etwas bräunliche Farbe annehmen. Sublimirt bildet sie ganz farblose Blättchen. Die Lösungen der freien Base besitzen, namentlich in verdünntem Zustande, eine schön blaue Fluorescenz. Ihre Salze sind goldgelb gefärbt und zeigen die Lösungen derselben be-

sonders die verdünnten alkoholischen eine intensiv grüne Fluorescenz. — Das *salz. Salz*  $C_{17}H_{11}N \cdot HCl$  bildet aus Wasser krystallisirt kleine Säulen, aus einer alkoholischen Lösung der Base durch Salzsäure gefällt feine Nadeln. Es ist wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser, sehr wenig in Alkohol löslich. — Das in Wasser unlösliche *Platindoppelsalz*  $(C_{17}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$  besteht aus mikroskopischen Nadeln. — Das *jodwasserstoff. Salz*  $C_{17}H_{11}N \cdot JH$  gleicht vollkommen dem salzsäuren, ist nur in Wasser etwas schwieriger löslich. — Das *schwefels. Salz*, durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, hat die Zusammensetzung  $C_{17}H_{11}N \cdot H_2SO_4$ ; es bildet Nadeln, die sich reichlich in heißem, ziemlich leicht in kaltem Wasser und schwer in Alkohol lösen. — Durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Base und Pikrinsäure erhält man feine Nadeln, die sich nicht in Wasser, kaum in Alkohol lösen und der Formel  $C_{17}H_{11}N \cdot C_6H_7(OH)(NO_2)_3$  entsprechen.

E. Schunck und H. Römer (1) haben Ihre (2) Untersuchungen über *Metabensdioxyanthrachinon* fortgesetzt. Früheren Angaben seien noch folgende (3) beigelegt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit gelber Farbe und krystallisirt daraus ohne Krystallwasser. In Eisessig ist es leicht mit gelber Farbe löslich (Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure sind schwer löslich), ebenso in Benzol, Aether und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen geben keine Absorptionsbänder. Von Schwefelsäure wird es mit braungelber Farbe aufgenommen; diese Lösung giebt ebenfalls keine Absorptionsbänder. Alkalien lösen es mit gelber, Barytwasser beim Kochen mit rothgelber Farbe, und giebt letzteres beim Erkalten lange glänzende, rothe, wasserhaltige Nadeln, die beim gelinden Erwärmen wasserfrei und in Wasser unlöslich werden. Das Kalksalz ist fast unlöslich. In alkoholischem Bleisalz und

(1) Ber. 1878, 949. — (2) JB. f. 1877, 592. — (3) Vgl. die Tabelle über die Eigenschaften der Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure JB. f. 1876, 462.

Kupferacetat ist es löslich, wenig in Alaunlösung; von Chlorkalk wird es nicht angegriffen, Beizen färbt es nicht an. — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160 bis 180° liefert es eine bei 199° schmelzende *Acetylverbindung*  $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$ , welche aus Essigsäure in hellgelben, langen, büschelförmig gruppirten feinen Nadeln krystallisirt, die sich nach längerem Stehen zu großen derben rhombischen Krystallen vereinigen, vorher abfiltrirt aber zu einem bläsgelben Pulver zerfallen. — Beim Schmelzen mit Kali geht das Metabenzdioxyanthrachinon leicht in *Isopurpurin* (Anthrapurpurin) über. — Was die Ausbeute anbetrifft, so erhielten Sie aus 100 g Oxybenzoesäure etwa 30 g Anthraflavinsäure und 4 bis 5 g Metabenzdioxyanthrachinon, aber keine Isoanthraflavinsäure, wie Rosenstiehl (1) behauptete.

Dieselben (2) fanden, daß bei der Einwirkung von reiner Schwefelsäure auf Metaoxybenzoesäure noch ein drittes (3) *Dioxyanthrachinon* in kleiner Menge (2 Proc.) entsteht, welches Sie als *Anthrarufin* bezeichnen. Von Anthraflavinsäure und Metabenzdioxyanthrachinon wird es durch Barytwasser getrennt, in welchem nur die beiden ersteren löslich sind und durch Sublimation oder Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Das Anthrarufin schmilzt bei 280°, ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe und krystallisirt daraus in gelben, regelmäßigen, quadratischen Tafeln, die eine bedeutende Iridiscentz zeigen. In Eisessig ist es schwer löslich und schießt daraus in gelben, glänzenden, sägeförmigen Krystallen an. Die Lösung hat eine schwachgrüne Fluorescenz. In Benzol ist es ziemlich reichlich löslich, wenig in Aether und Schwefelkohlenstoff. Aus Chloroform krystallisirt es in Prismen. Alle diese Lösungen zeigen keine Absorptionstreifen. In con-

(1) JB. f. 1877, 592. — (2) Ber. 1878, 1176. — (3) Der Theorie nach sind nur drei Dioxyanthrachinone aus Metaoxybenzoesäure möglich, wenn man annimmt, daß die beiden CO-Gruppen in *jedem* der beiden Benzolkern des Anthracens in der *Orthostellung* stehen; vgl. auch C. Liebermann, Ber. 1878, 1617.

concentrirter Schwefelsäure ist es mit kirschrother Farbe und kermesfarbener Fluorescenz löslich. Diese Farbenreaction ist eine enorm intensive. 1 Thl. Anthrarufin in 1 Million Thl. Schwefelsäure giebt noch eine starke carmoisinrothe Lösung. Nur sehr verdünnte Lösungen zeigen zwei äußerst scharfe und ein schwächeres drittes Absorptionsband. Von Salpetersäure werden diese Lösungen in gelbe, keine Absorptionsstreifen zeigende verwandelt. Das Anthrarufin ist in Kalilauge mit olivengelber Farbe löslich. Salzsäure giebt einen orangefarbenen Niederschlag. In kohlen. Natrium ist es so wie in Ammoniak fast unlöslich, der Baryt- und Kalklack sind carmoisinrothe unlösliche Niederschläge; mit alkoholischem Bleiacetat giebt es keine, mit alkoholischem Kupferacetat eine braunrothe Fällung; von Chlorkalk wird es nicht angegriffen; es färbt Thonerde und Beizen nicht an. Die Lösung in Kalilauge wird beim Kochen mit Zinkstaub in eine grüne, stark fluorescirende verwandelt. — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird es erst bei 200° (die übrigen Dioxyanthrachinone schon bei 150 bis 170°) in ein *Diacetyldioxyanthrachinon* verwandelt. Dieses löst sich sehr schwer in Alkohol, leichter in Eisessig und krystallisirt daraus in gelben, bei 245° unter Gasentwicklung schmelzenden Nadeln. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit derselben Farbe wie Anthrarufin selbst gelöst. — Beim Schmelzen mit Kali entsteht ein noch nicht näher untersuchtes *Purpurin*. Letzteres (das sechste jetzt bekannte Isomere) löst sich in Kalilauge mit indigoblauer (nach Liebermann und Böck, vgl. weiter unten, purpurner), in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe. Alkoholisches Bleiacetat giebt einen blavioletten Niederschlag, alkoholisches Kupferacetat eine blaue Lösung.

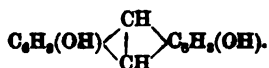
C. Liebermann (1) hat gefunden, daß beim Behandeln von Anthracen mit Schwefelsäure zwei Disulfosäuren gebildet werden, welche beim Schmelzen mit Kali in zwei *Dioxyanthracene* übergehen. Von diesen kann durch glatt verlaufende Reactionen (Oxy-

(1) Ber. 1878, 1610.



dation der Acetylverbindungen) das eine in *Chrysazin* (1), das andere in *Anthrarufin* (2) verwandelt werden. In die zum Chrysazin führende Sulfosäure geht nur etwa  $\frac{1}{10}$ , in die zum Anthrarufin gehörende  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  des angewandten Anthracens über.

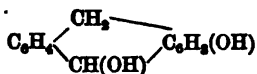
Derselbe hat in Gemeinschaft mit K. Böck (3) die Umwandlung des Anthracens in *Anthrarufin* näher beschrieben. Das bezügliche *Dioxyanthracen* (siehe oben) ist in Alkohol sehr leicht löslich; es fluoresciren die verdünnten Lösungen desselben stark blau; in Alkalien löst es sich mit gelber, in Schwefelsäure mit schmutziggrother, beim Erwärmen grün werdender Farbe. Bei der Oxydation liefert es keine Phtalsäure und besitzt daher die Constitution:



*Dibenzoyldioxyanthracen*  $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{OC}_7\text{H}_5\text{O})_2$  krystallisirt aus Eisessig in hellgelben, bei  $263^\circ$  schmelzenden Nadeln. — *Diacetyldioxyanthracen*  $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ , durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und essiga. Natrium am aufsteigenden Kühler erhalten, bildet farblose, bei  $196$  bis  $198^\circ$  schmelzende Blättchen. — Es geht bei Oxydation mit Chromsäure in Eisessig in *Diacetyldioxyanthrachinon* (Diacetylanthrarufin)  $\text{C}_{14}\text{O}_2\text{H}_6(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$  über, das aus Eisessig in dem Anthrachinon ähnlichen, bei  $244^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt; es ist identisch mit der von Schunck und Römer (siehe oben) erhaltenen Substanz. In Schwefelsäure löst es sich mit carminrother Farbe und zeigt dabei die Absorptionsstreifen der Lösung des Anthrarufins in Schwefelsäure. Beim Kochen mit Alkalien geht es in *Anthrarufin* über. Letzteres ist identisch mit dem von Schunck und Römer dargestellten und so genannten Körper und zeigt gegen die oben erwähnten Reagentien dasselbe Verhalten. Beim Schmelzen mit Kali liefert das Anthrarufin das ebenfalls von Schunck und Römer schon auf dieselbe Weise erhaltene *Oxyanthrarufin*  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$ .

(1) C. Liebermann und F. Giesel, JB. f. 1875, 454. — (2) Vgl. das vorige Referat. — (3) Ber. 1878, 1618.

C. Liebermann (1) giebt an, daß das *Oxydationsproduct*  $C_{14}H_6O_2$  aus Anthracenhydrochinonhydrat aus Chinizarin (2) Erythroxyanthrachinon ist. Demnach muß dem Chinizarin die Constitution :



zukommen.

W. H. Perkin (3) studirte das Verhalten von *Anthrapurpurin* gegen Ammoniak. Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  bildet sich ein violetter, in Ammoniak mit blauer Farbe löslicher Farbstoff, welcher Thonerdebeizen rothviolett, Eisenbeizen indigoblau färbt. Derselbe ist sehr unbeständig und geht leicht wieder in Anthrapurpurin zurück. Beim Erhitzen auf 160 bis  $180^\circ$  wird eine rothviolette Lösung gebildet, aus der Salzsäure chocoladefarbenes, in Barytwasser mit violettrother Farbe lösliches *Anthrapurpuramid* (*Amidoalizarin*)  $C_{14}H_6O_2NH_2(\text{OH})_2$  ausfällt.

E. Schunck und H. Römer (4) veröffentlichten „über den Vergleich des *ε-Purpurins* mit der *Purpuroxanthincarbonsäure* und über *Anthraflavon*“ eine gegen Rosenstiehl (5) gerichtete Bemerkung, auf welche verwiesen wird.

Th. Diehl (6) erhielt durch Schmelzen von *Trißbromanthrachinon* (Schmelzpunkt  $186^\circ$ ) mit Aetznatron bei  $215^\circ$  *Purpurin* (Ausbeute 75 bis 80 Proc. der theoretischen), mit Aetzkali bei  $200^\circ$  ebenfalls *Purpurin* (60 Proc.) und wenig, bei  $240^\circ$  fast nur *Oxypurpurin*  $C_{14}H_4(\text{OH})_4O_2$ . Letzteres schmilzt noch nicht bei  $290^\circ$ , bei höherer Temperatur sublimirt es als brauner Anflug. In Alkohol und Wasser ist es kaum löslich, leicht jedoch in Eisessig und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in braunrothen Warzen. Beizen färbt es nur schwach an. Mit Essigsäureanhydrid liefert es eine *Acetylverbindung*, die über  $240^\circ$  schmilzt. *Tetrabromanthrachinon* (Schmelzpunkt 295 bis  $300^\circ$ ) wird beim

(1) Ber. 1878, 1610, Anm. — (2) C. Liebermann u. F. Giesel, JB. f. 1877, 594. — (3) Chem. Soc. J. 1878, II, 216. — (4) Ber. 1878, 481. — (5) JB. f. 1877, 588 und 592; vgl. auch JB. f. 1876, 468. — (6) Ber. 1878, 183.

Schmelzen mit Kali oder Natron in ein *Trioxantbrachion* übergeführt, das keine färbenden Eigenschaften hat.

#### Aldehyde der Fettreihe.

Läßt man nach A. W. Hofmann (1) Methylalkoholdampf und Luft durch eine mäßig erwärmte, nicht zu enge Platindröhre streichen, welche ein Bündel dünner Platindrähte enthält, so resultirt beim Verdichten der Gase eine Flüssigkeit, die 5 Proc. *Methylaldehyd* enthält; durch vorsichtiges Abdestilliren des Methylalkohols und öfteres Ausfrierenlassen des Wassers läßt sich eine 10 procentige Methylaldehydlösung aus jener Flüssigkeit darstellen. — Nach der alten Hofmann'schen Methode (2) resultirt eine nur 1 procentige Methylaldehydlösung.

Nach A. Wurtz (3) bildet sich beim Erhitzen von *Aldol* (4) neben Aldehyd, Crotonaldehyd und anderen Producten eine *neue Modification von Acetaldehyd*, welche bei 280 bis 285° siedet und in Wasser löslich ist. Bei 20 mm Druck siedet dieser Aldehyd bei 170°.

Nach C. Boettinger (5) wird *Acethialdehyd* beim Erhitzen auf 160° mit concentrirter *Jodwasserstoffsäure* unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und eines anderen Gases angegriffen; wird das flüssige Reactionsproduct mit Natronlauge erwärmt, so verflüchtigt sich ein nach *Aethyldisulfid* riechendes Oel, welches durch Zink und Schwefelsäure in *Mercaptan* sich verwandelt. — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässrige Aldehydlösung, in welcher Jod suspendirt ist, scheidet sich zuerst Schwefel, dann fester *Thialdehyd* aus; welcher Thialdehyd (6), ist aus Boettinger's Abhandlung nicht ersichtlich.

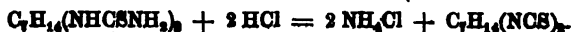
(1) Ber. 1878, 1685. — (2) JB. f. 1867, 888; f. 1869, 501. — (3) Compt. rend. 87, 45. — (4) JB. f. 1878, 478. — (5) Ber. 1878, 2203. — (6) JB. f. 1877, 612 und dieser Bericht unter *Thialdehyd* S. 616.

M. Nencki und F. Schaffer (1) erhielten einen Körper der Formel  $C_5H_5Cl_2N_2S$ , als Sie äquivalente Mengen von *Chloralhydrat* und *Rhodanammonium* zusammenschmolzen. Derselbe ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol; wird er mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so entweicht Chloral; beim Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge und beim Erhitzen für sich auf  $180^\circ$  zersetzt sich derselbe. Jod und andere entschwefelnd wirkende Körper, wässrige Mineralsäuren und Eisenchlorid greifen die Substanz nicht an.

Nach H. Schiff (2) besitzt die aus *Glyoxal* und *Anilin* entstehende Verbindung in der That die Zusammensetzung  $C_{12}H_{14}N_4$  (3); durch längeres Schmelzen wird die Substanz in einen isomeren dunkelrothen Körper, durch Salpetersäure resp. Salpeterschwefelsäure in die Nitroderivate  $C_{12}H_{10}(NO_2)_4N_4$  resp.  $C_{12}(NO_2)_2N_4H_{16}$  übergeführt. Neben diesen Nitroderivaten entstehen auch geringe Mengen von *Phenylcarbylamin*. — Die aus *Glyoxal* und *Metatoluylendiamin* entstandene Substanz hat die Zusammensetzung  $C_{18}H_{18}N_4O$  und liefert ein in der Wärme verpuffendes Nitroderivat. — *Glyoxal* und *Benzidin* vereinigen sich zu gleichen Molekülen und bilden eine schwer lösliche Verbindung, die durch concentrirte Schwefelsäure intensiv indigblau gefärbt wird. Bei  $100$  bis  $110^\circ$  färbt sich die Substanz unter Verlust eines Moleküls Wasser chromgelb. Mit Eisessig erhitzt scheint die Verbindung in ihre Componenten zu zerfallen. — *Benzidin* und *Acetaldehyd*, *Valeraldehyd*, *Oenanthol*, *Furfurol*, *Benzaldehyd* und *Salicylaldehyd* bilden Verbindungen, welche auf 1 Mol. Benzidin 2 Mol. Aldehyd enthalten; die Derivate der Fettsäurealdehyde sind nur wenig löslich; das Oenantholderivat schmilzt bei  $113$  bis  $115^\circ$  und löst sich in Benzol und in Aether; das Furfurolderivat krystallisirt gut aus Weingeist; die Abkömmlinge der aromatischen Aldehyde krystallisiren am

(1) J. pr. Chem. [2] 11, 430. — (2) Ber. 1878, 830; Gazz. chim. ital. 9, 183. — (3) JB. f. 1868, 489.

besten aus Benzol. Die Benzoylverbindung schmilzt bei 231 bis 232° und bildet groÙe, silberglänzende Blätter. Alle diese Verbindungen lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe und diese Lösungen geben mit rauchender Salpetersäure intensive Färbungen, welche aber auf Wassersatz verschwinden. Ein *Chloroplatinat* liefert nur die *Acetylverbindung*; dasselbe hat die Formel  $2(C_{13}H_8N_2C_6H_5 \cdot HCl)PtCl_4$ . Das *Furfuolderivat* giebt in alkoholischer Lösung mit Mineralsäuren intensiv roth gefärbte Verbindungen, welche bei längerem Kochen der Lösung unter Abscheidung eines schwarzen Körpers zersetzt werden. Die Salzsäureverbindung besteht aus kleinen, metallisch glänzenden Nadeln. — *Benzidin* und *Phthalsäureanhydrid* bilden bei 110 bis 120° eine Verbindung, die aus Petroleum in verfilzten Nadeln krystallisirt. — *Benzidin* und *Harnstoff* wirken bei 110 bis 120° unter Ammoniakentwicklung aufeinander ein; die neue Substanz besitzt die Formel  $C_{14}O_2H_{12}N_2$  und löst sich fast nur in concentrirter Schwefelsäure. — *Benzidin* und *Senföle* reagiren schon bei mittlerer Temperatur sehr leicht aufeinander; den entstehenden Verbindungen kommt die allgemeine Formel  $C_{12}H_8(NHCSNHC_2H_5)_2$  zu; auch sie geben mit Schwefelsäure und Salpetersäure Farbenreactionen. Das *Allyl-* und *Benzyl-*derivat krystallisiren in Nadeln. — *Thioharnstoff* und *Oenanthol* reagiren in alkoholischer Lösung erst bei Zusatz eines Tropfens Salzsäure aufeinander; wird die alkoholische Lösung des so entstandenen *Oenantholdisulfureids* mit mehr Salzsäure versetzt, so erstarrt sie durch Ausscheidung von Salmiak und in Lösung bleibt öliges, höchst widerlich riechendes *Oenanthylensenföl*:



Das Oenanthylensenföl giebt mit Ammoniak das ursprüngliche Disulfureid und letzteres mit Oenanthol ein glasartiges Polysulfureid. — *Biuret*, *Allophansäure*, *Guanidin*, *Acetylharnstoff* zeigen sich *Aldehyden* gegenüber sehr wenig reactionsfähig. Die Aldehydderivate des *Guanidins*, welches besonders von *Acetaldehyd* sehr heftig angegriffen wird, sind harnige Substanzen. — Beim Erhitzen auf 170° von *Aldehydammoniak* und

*Allophanesäure* in alkoholischer Lösung bilden sich *Oxyaldin*, Ammoniumcarbonat, Urethan und Biuret. — *Amidartige Körper* der *Harnsäuregruppe*, *Leucin*, *Glycocoll* und feste *Pflanzenalkaloide* reagiren nicht auf Aldehyde. — *Furfural* (1) bildet auch mit *Diphenylamin* und *Metatoluyldiamin* bei Gegenwart von Säure metallisch glänzende Salze, welche die Elemente der Constituenten vollständig enthalten; die freien Basen sind durch Wasseraustritt entstanden. Die Chlorhydrate dissociiren sehr leicht, namentlich im Sonnenlicht, in *Furfural* und das salzsa. Salz der aromatischen Base. — *Furfural* und *m-Amidobenzoesäure* vereinigen sich unter Wasseraustritt zu *Furfuramidobenzoesäure*  $C_6H_4(NH_2C_5H_4O_2)COOH$ , welche kleine, rothgrüne, metallglänzende Nadeln bildet und sich mit rother Farbe in Weingeist löst. — *m-Amidobenzoesäure* vereinigt sich auch mit noch anderen Aldehyden. — *Oxyfurfuranilin* (2)  $C_6H_4(OH)(C_5H_4O)$ , aus *Amidophenol* und *Furfural* in verdünnter wässriger Lösung erhalten, bildet glänzende, sich schnell gelblich färbende Prismen, die sich leicht in Weingeist, wenig in Wasser lösen. Sie schmelzen bei 180 bis 182° unter Zersetzung und liefern beim Eindampfen mit Salmiak unter Ammoniakentwicklung kleine, goldkäuferfarbige Krystalle, die sich mit intensiv rother Farbe in Alkohol lösen. — *Amidosalicylsäure* verhält sich gegen *Furfural* wie *Amidobenzoesäure*.

Nach R. Schiff (3) vereinigen sich äquivalente Mengen von *Chloralammoniak* und *Benzaldehyd* zu *Benzylidenchloralammoniak*  $CCl_3CH \begin{smallmatrix} N=CHC_6H_5 \\ OH \end{smallmatrix}$ , welches aus Benzol in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 130° krystallisirt und welches durch Säuren, kochenden Alkohol und heisses Wasser unter Wasseraufnahme leicht gespalten wird. Beim Erhitzen mit Phenylsenföhl bilden sich aus ihm Bittermandelöl, Chloral und *Monophenylthioharnstoff*, bei trockner Destillation Chloral, Benzaldehyd, Salzsäure und harzige Producte. — Aehnlich wie Benzaldehyd wirken *Valeraldehyd*, *Furfural*, *Oenanthol* und *Acetaldehyd* auf *Chloralammoniak*. —

(1) Ber. 1878, 1894 (Corresp.). — (2) Ber. 1878, 1840 (Corresp.). —

(3) Ber. 1878, 2166; Gazz. chim. ital. 8, 484.

*Butylchloralammoniak* und *Benzaldehyd* vereinigen sich bei Gegenwart von Alkohol unter Wasserabspaltung zu *Trichlorbutylenimid*, dessen Schmelzpunkt nach Schiff bei 160 bis 170° liegt (vgl. Pinner und Klein, Seite 617).

In Seiner (1) fortgesetzten Untersuchung über *Thialdehyd* hat H. Klinger (2) sehr bemerkenswerther Weise gefunden, daß die aus Trithiacetaldehyd entstehende *isomere Modification* (3) dieselbe Dampfdichte wie der gewöhnliche Sulfaldehyd (4) zeigt und noch eine *neue* von gleichfalls derselben Molekularformel ( $C_2H_4S$ ), erhalten werden kann. Die früher erhaltene nennt Er  *$\beta$ -Acethialdehyd*, die neue  *$\alpha$ -Acethialdehyd*. Diesen bereitet man durch fortgesetzte Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf den in Wasser suspendirten Körper  $C_2H_4O$ ,  $C_2H_4S$  (5), wonach (unter häufigem Umschütteln) zunächst ein Oel entsteht, das durch Behandeln mit verdünnten Säuren nur Spuren von festem Thialdehyd giebt, hingegen nach dem Trocknen in ätherischer Lösung über Chlorcalcium, darauf Abdestilliren der flüchtigen Massen bis 140° und Versetzen des Rückstandes mit wenig Aldehyd zum  $\alpha$ -Thialdehyd sich polymerisirt. Dieser schmilzt bei 101°, krystallisirt aus Eisessig oder Alkohol in Prismen, siedet zwischen 246 und 247° ohne Zersetzung und liefert mit Silbernitrat die Verbindungen  $(C_2H_4S)_2AgNO_3$  (concentrisch gruppirte weiße Nadeln von mattem Glanze) und  $(C_2H_4S)_3, 3AgNO_3$  (mikroskopische Prismen), welche beide ziemlich luftbeständig sind und sich durch Alkohol erst nach längerem Kochen zersetzen lassen. Aus diesen Salzen wird der  $\alpha$ -Thialdehyd durch Erwärmen mit Chlornatriumlösung zurückgewonnen; er verbindet sich auch mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid. Durch Acetylchlorid geht der  $\alpha$ -Thialdehyd in die  $\beta$ -Modification über und

(1) JB. f. 1876, 472. — (2) Ber. 1878, 1028. — (3) Als Schmelzpunkt derselben giebt Klinger jetzt 124 bis 125°, als Siedepunkt 245 bis 248° an. — (4) Weidenbusch, JB. f. 1847 u. 1848, 516; Hofmann, JB. f. 1870, 598. — (5) Pinner, JB. f. 1871, 506. Aus Gemengen ähnlicher schwankender Zusammensetzung besteht der bis jetzt als fester Sulfaldehyd beschriebene Körper; in diesen Gemengen ist die  $\alpha$ - und manchmal in sehr geringen Quantitäten auch die  $\beta$ -Modification enthalten.

diese entsteht auch statt der anderen, wenn das erwähnte, für die Bereitung des  $\alpha$ -Thialdehyds mittelst Schwefelwasserstoff gewonnene Oel in concentrirte Schwefelsäure eingetragen und die Lösung mit Wasser versetzt wird, wonach sie sich abscheidet. Beide Modificationen lassen sich aus Aldehyd unverändert umkrystallisiren; sie liefern durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure die nämlichen Producte: Essigsäure, Aldehyd, Kohlensäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Schwefel. Außer diesen Producten geben beide Thialdehyde, den Dämpfen rauchender Salpetersäure ausgesetzt, Sulfosäuren; concentrirte Salpetersäure oxydirt sie nur schwierig. — Behandelt man das aus dem Körper  $C_2H_4O$ ,  $C_2H_4S$  nach Obigem gebildete Oel mit Jodäthyl, so geht es in *Triäthylsulfinjodür* über; außer dem bekannten *Triäthylsulfürchloroplatinat* (1) entsteht aus verdünnten, schwach sauren Lösungen noch ein solches der Formel  $[(C_2H_5)_3SCl]_2PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$ ; welches in der Form dem wasserfreien Salz gleicht. — Bestiglich der Erklärung für die Existenz der eigenthümlichen Isomeren  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Thialdehyd* heben wir hervor, daß Klinger auf Grund der kinetischen Theorie der Gase (2) annimmt, es könne zwar die Art der Bindung der Atome in beiden Thialdehyden dieselbe, hingegen zu gleicher Zeit der eine Aldehyd durch stärkere Wirkung der actuellen Energie fester gebunden als der andere sein.

Nach A. Pinner und Fr. Klein (3) bildet sich *Butylchloralcyanhydrat* viel langsamer wie Chloralcyanhydrat; jenes löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Wasser, fast gar nicht in Petroleumäther; es schmilzt bei 101 bis 102°, sublimirt im Vacuum schon unter 100° und destillirt bei 230° unter starker Zersetzung. Durch Ammoniak oder Ammoniumcarbonat wird es in *Monochlorcrotonamid* (4) übergeführt, welches nach Pinner und Klein bei 78° sublimirt und bei 112° schmilzt; daneben entstehen Chlorammonium und

(1) Oefele, JB. f. 1868, 482 u. f. 1864, 478. — (2) Clausius, JB. f. 1870, 76; f. 1871, 68; f. 1872, 60, 61; f. 1873, 51, 115; f. 1874, 60; f. 1876, 62. — (3) Ber. 1878, 1488. — (4) Sarnow, JB. f. 1871, 576.



Cyanammonium. Bei Einwirkung von *Anilin* auf Butylchloralcyanhydrat entstand kein krystallisirbares Product. — Wird das Cyanhydrat mit überschüssigem *Harnstoff* auf 105 bis 110° erwärmt, so bildet sich unter Entwicklung von Cyanwasserstoff *Monochlorcrotonylharnstoff*  $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NHC}_4\text{H}_5\text{ClO})$ , welcher in Wasser und Alkohol schwer löslich ist und bei 216° unter fast völliger Verflüchtigung und Zersetzung schmilzt. — *Acetylbutylchloralcyanhydrat*  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})\text{CN}$ , mit Hülfe von Acetylchlorid dargestellt, siedet bei 240 bis 250° unter Zersetzung. — Wird das Cyanhydrat in die fünffache Menge concentrirter Schwefelsäure eingetragen, so wird nach einigen Tagen aus dieser Lösung durch Wasser *Trichloroxyvaleriansäureamid* (*Trichlorvalerolactinsäureamid*)  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3(\text{OH})\text{CONH}_2$  krystallinisch abgeschieden. Dieses Amid löst sich leicht in Aether und Alkohol, schwer in Wasser und in Benzol, schmilzt bei 119° und verbindet sich in alkoholischer Lösung mit Salzsäure zu einem leicht zersetzlichen Chlorhydrat. Wendet man an Stelle des Cyanhydrats dessen Acetylverbindung an, so entsteht ein isomeres, bei 96° schmelzendes Amid. — Alkoholische Salzsäure wirkt auf Butylchloralcyanhydrat unter Bildung von *Trichloroxyvaleramid* und *Trichloroxyvalerimidäther*. — Wird das Cyanhydrat mit überschüssigem trockenem Ammoniumacetat eine Stunde mäßig erhitzt, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser nach und nach *Trichlorbutylidenimid*  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{NH}$  ab, welches sich leicht in Weingeist, Aether, heißem Benzol und heißem Wasser, weniger leicht in Eisessig löst, bei 164 bis 165° schmilzt und bei 192° sich zersetzt. Im Sonnenlicht ist es nicht beständig. — Bei Anwendung von *Anilinacetat* wurden krystallisirende Producte nicht erhalten. — *Trichloroxyvalerians. Natrium* (1) besitzt die Formel  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ ; das *Ammoniumsalz* ist feinkörnig krystallinisch, das *Bleisalz* ein weißer Niederschlag. Die *Acetylverbindung*  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$  bildet weiße, bei 84° schmelzende Nadeln, die sich in kaltem Wasser nur schwer lösen und

(1) JB. f. 1872, 448, 504; f. 1874, 586, 607; f. 1875, 470.

die durch Kochen mit Wasser unter Salzsäureabspaltung zersetzt werden. Die wasserfreie Verbindung ist ein Syrup. — *Trichloroxyvaleriansäureäthyläther* krystallisirt in zolllangen, bei 40° schmelzenden Prismen, siedet bei 255° unter geringer Zersetzung und ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. — Durch Fünffach-Chlorphosphor wird *Trichloroxyvaleriansäure* in complicirter Weise zersetzt, doch scheint nur das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch Chlor substituirt zu werden. — Durch concentrirtes alkoholisches Ammoniak wird *Trichloroxyvaleriansäureäthyläther* unter Abscheidung von Salmiak in zwei Verbindungen übergeführt, von denen die eine in kaltem Alkohol leicht löslich ist, bei 108° erweicht und bei 113° schmilzt und vielleicht. *Monochlorimidoangelicasäureamid*  $C_5H_7ClN_2O$  (Analysen stimmen gerade so gut auf  $C_5H_5ClN_2O$ ) ist, während die andere bei 160° sich färbt, bei 210° unter Zersetzung sich schwärzt und möglicherweise aus dem Keton eines *Monochlorangelactinsäureamids*  $C_5H_5ClNO_2$  (oder aus  $C_5H_7ClNO_2$ ) besteht. Erstere Substanz geht beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung unter Ammoniakentwicklung und Wasseraufnahme in letztere über. Das Imidoamid giebt mit Silbernitrat eine weiße voluminöse Fällung, mit Platinchlorid eine Abscheidung von Platinsalmiak. — Auf *Trichlormilchsäureäther* und auf *Trichloroxyvaleriansäureamid* reagirt Ammoniak in complicirter Weise. — *Monochlorangelactins*. Zink (1) krystallisirt wasserfrei; das Kupfersalz ist ein hellblauer, fast unlöslicher Niederschlag, das Silbersalz besteht aus breiten, perlmutterglänzenden, ziemlich leicht löslichen Nadeln. Durch Silberoxyd wird das letztere zu *Monochlorcrotonsäure* oder deren *Aldehyd* oxydirt. *Monochlorangelactinsäureäthylester* siedet unter theilweiser Zersetzung bei 230°, der *Isobutylester* bei 235 bis 240°. — *Monochlordibromoxyvaleriansäure*, aus Monochlorangelactinsäure und Brom erhalten, schmilzt bei 169° und ist in Aether leicht, in Benzol fast nicht löslich. — Durch Phosphorpentachlorid (2) wird Mono-

(1) JB. f. 1874, 607. — (2) JB. f. 1877, 608.

chlorangelactinsäure (1 Mol.) bei 120° angegriffen; das mit Wasser versetzte Product enthält *Dichlorangelicasäure*, ein schweres Oel, welches über Schwefelsäure nach Monaten zu erstarren beginnt. Das *Baryumsalz* dieser Säure ist harzig. Wird die Säure in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure behandelt, so bildet sich *Monochlorangelicasäureäthylester*; die entsprechende Säure schmilzt, aus Benzol krystallisirt, bei 103 bis 104°; dieselbe ist in Wasser löslich. — Das von Fuchs und Pinner früher beschriebene (1) *Monochloracetanilid* erwies sich in der That als Gemenge von Acetanilid und Dichloracetanilid. — Ferner macht Pinner darauf aufmerksam, daß die als *Dichloracetylguanidin* (2) beschriebene Verbindung auch *Dichlorimidoäthylharnstoff*  $\text{CO}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH})\text{CHCl}_2$  sein könne.

Nach M. Simpson (3) vereinigen sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° *Acetylchlorid* und *Valeraldehyd* zu einer bei 118 bis 128° siedenden Flüssigkeit der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OC}_2\text{H}_5\text{OCl}$ , die bei 17° das spec. Gewicht 0,987 hat; mit Wasser zersetzt sich dieselbe nach und nach in Essigsäure, Salzsäure und Valeraldehyd. Die daneben entstehende, über 300° siedende Verbindung wurde eingehender nicht untersucht.

Ch. A. Bell (4) theilt Untersuchungen über das *Pyrrol* (5) und seine Derivate und das Verhalten des *Aethylpyrrols* verschiedenen Reagentien gegenüber mit. Diese Base  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$  erhielt er aus Pyrrolkalium (aus Pyrrol und metallischem Kalium dargestellt) durch Behandeln mit Aethyljodid und fractionirtes Destilliren des Productes; bei 131° geht das gebildete Aethylpyrrol über. Beim längeren Kochen mit Salzsäure löst sich die Base auf, eine tief rothe Lösung bildend. *Ammoniak* fällt daraus ein amorphes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Pulver von hellbrauner bis schwarzer Farbe, dem Bell die Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$  giebt. Nebenbei entsteht *Aethylamin*. Der Körper

(1) JB. f. 1877, 606. — (2) JB. f. 1877, 606. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 27, 120. — (4) Ber. 1878, 1810. — (5) JB. f. 1877, 489.

schmilzt bei 165 bis 170° und ist in Salpetersäure unlöslich. Das *salus*. *Salz* bildet blutrothe amorphe Blättchen. Aethylpyrrol in Chloroform oder wasserfreiem Aether mit Brom versetzt liefert einen in Wasser unlöslichen, bei 90° schmelzenden Körper  $C_4Br_4NC_2H_5$ , der aus kochendem Alkohol in glänzenden farblosen Nadeln krystallisirt, die sich über 100° zersetzen. — Diäthylcarbopyrrolamid  $C_4H_5N(C_2H_5)CONHC_2H_5$  liefert mit Bromwasser zwei Körper, einen löslichen und einen unlöslichen. Der letztere  $C_9H_{11}Br_2N_2O$  bildet zarte, seideglänzende Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich sind und bei 120 bis 121° schmelzen. Der lösliche  $C_9H_{11}Br_2N_2O_2$  bildet harte, durchsichtige, bei 197° schmelzende Krystalle, die sich in Alkalien lösen und durch Säuren ausgefällt werden. Beim Kochen mit Alkalien wird er zersetzt. — Auch aus Dimethylcarbopyrrolamid erhielt Er mit Bromwasser zwei Körper, von denen der eine bei 204 bis 205° schmilzt und die Zusammensetzung  $C_7H_5Br_2N_2O_2$  besitzt.

V. Meyer (1) fand mit Hülfe der Stenhouse'schen Reaction (2) in einem 99 bis 100procentigen, anscheinend tadellosen käuflichen *Eisessig Furfurol*.

#### Aromatische Aldehyde.

Nach F. Landolph (3) vereinigen sich *Fluorbor* und *Benzaldehyd* bei der Siedetemperatur des letzteren zu gleichen Molekülen und bilden eine in glänzenden, anscheinend hexagonalen Nadeln krystallisirende, unzersetzt flüchtige Verbindung, die bei 24 stündigem Erhitzen auf 250° in Fluorbor, Acetylen, Kohlensäure, Kohlenoxyd und eine schwarze Masse sich zersetzt, welche letzterer durch heißes Wasser Benzoesäure und Borsäure entzogen wird.

(1) Ber. 1878, 1870. — (2) JB. f. 1870, 768. — (3) Compt. rend. 80, 671; vgl. diesen Bericht S. 370.

C. L. Jackson und J. H. White (1) stellten *Parachlorbenzaldehyd* aus *Parachlorbenzylbromid* (vgl. S. 418) (10 Thl.), Bleinitrat (14 Thl.) und Wasser (100 Thl.) dar. Der durch Natriumdisulfid gereinigte Aldehyd bildet keine Flüssigkeit, wie Beilstein und Kuhlberg angaben (2), sondern weiße, nach Bittermandelöl riechende Platten, die bei  $47,5^{\circ}$  schmelzen, in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig leicht, in Wasser schwieriger löslich sind und welche durch Kaliumpermanganat schnell, durch Sauerstoff langsamer in Parachlorbenzoesäure übergeführt werden. Die Verbindung mit Natriumdisulfid ist krystallinisch und schwer löslich. — *Parabrombenzaldehyd* schmilzt bei  $57^{\circ}$ , *Parajodbenzaldehyd* bei  $73^{\circ}$ ; beide gleichen im Uebrigen der Chlorverbindung. — Die entsprechenden Thialdehyde sind weiße Firnisse.

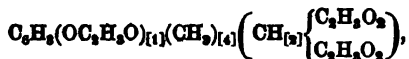
P. Jannasch und Chr. Rump (3) fanden *Vanillin* in der Siambenzoöl; zu seiner Gewinnung wird das Harz (2 Thl.) fein vertheilt, mit Kalkhydrat (1 Thl.) zu einem Brei angertührt und darauf mit 12 Thl. siedenden Wassers unter beständigem Umrühren versetzt. Die von der Benzoesäure getrennten angesäuerten Lösungen geben an Aether, neben Benzoesäure, Vanillin und nicht unbeträchtliche Mengen einer in Alkalien mit gelber Farbe löslichen Verbindung ab. Durch saures schwefligs. Natron wird das Vanillin, welches schon vor dem Reinigungsproceß bei  $81^{\circ}$  schmilzt, gereinigt; besonders schön krystallisirt es aus Petroleumäther vom Siedepunkt  $90^{\circ}$ .

Die *Derivate* des *p-Homosalicylaldehyds*, welcher eine besondere Reactionsfähigkeit besitzt, untersuchte C. Schotten (4) genauer. Durch mehrtägliches Behandeln des Aldehyds mit *Natriumamalgam* geht derselbe in *p-Homosaligenin*  $C_6H_5(OH)_{[1]}(CH_3)_{[4]}CH_2OH_{[2]}$  über, welches aus Wasser in farblosen, glänzenden, rhomboëdischen Blättchen krystallisirt, sich leicht in Aether und Alkohol löst, bei  $105^{\circ}$  schmilzt, jedoch schon bei  $100^{\circ}$  entweder Wasser abgibt oder subli-

(1) Ber. 1878, 1042. — (2) JB. 1 1867, 671. — (3) Ber. 1878, 1684. —

(4) Ber. 1878, 784; vgl. Tiemann und Schotten, *loc. cit.* JB. 8. 572.

mirt. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich braunroth, mit Eisenchlorid tiefblau, durch verdünnte Schwefelsäure wird es zersetzt. — Beim Neutralisiren der Reductionsflüssigkeit scheidet sich ein schwer löslicher Körper aus, der bei 200 bis 205° schmilzt und dabei in *homosalicylige Säure* übergeht. — *Methyl-p-homosalicylaldehyd*  $C_6H_5(OCH_3)_{[1]}(CH_3)_{[4]}CHO_{[2]}$  siedet bei 254°, besitzt einen schwachen kreosotähnlichen Geruch, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und giebt weder mit Eisenchlorid noch mit Natronlauge eine Reaction. — *Acet-p-homosalicylaldehyd*  $C_6H_5(OC_2H_5O)_{[1]}(CH_3)_{[4]}(CHO)_{[2]}$ , aus dem kanariengelben Kaliumsalze des Parahomoaldehyds und Essigsäureanhydrid erhalten, schmilzt bei 57°, ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, färbt Eisenchlorid nicht, löst sich in Aether und heissem verdünntem Alkohol und krystallisirt aus letzterem in langen seideglänzenden Nadeln. Mit Natriumdisulfit vereinigt er sich zu einer schwer löslichen Verbindung; durch heisses Wasser wird er langsam, durch Natronlauge leicht zerlegt. — *Essigsäureacet-p-homosalicylaldehyd*



aus der vorigen Verbindung oder aus dem Parahomoaldehyd mit Essigsäureanhydrid erhalten, krystallisirt aus Aether oder Alkohol in zugespitzten prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 94°. Durch Wasser und Natronlauge wird diese Verbindung schnell zerlegt, durch Schütteln ihrer ätherischen Lösung mit Disulfitlösung wird sie von Homoparaaldehyd vollständig gereinigt. — Beim Erhitzen von *p-Homosalicylaldehyd* mit *Natriumacetat* und *Essigsäureanhydrid* scheinen sich neben der zuletzt beschriebenen Verbindung *Cumarin* und *Orthocumarsäure* zu bilden. — *o-Nitro-p-homosalicylaldehyd*



durch Erwärmen des Aldehyds mit concentrirter Salpetersäure oder durch Lösen desselben in kalter concentrirter Schwefelsäure und Eintragen von Salpetersäure erhalten, krystallisirt in hellgelben, bei 141° schmelzenden, bei höherer Temperatur subli-

mirbaren Nadeln, die sich wenig in Wasser, leicht in heißem verdünntem Alkohol lösen. Dieser Nitroaldehyd verbindet sich mit Alkalidisulfiten, löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, färbt Eisenchlorid schwach violett und giebt in neutraler Lösung ein rothes Silbersalz. — *o-Nitro-o-homo-p-oxybenzaldehyd*  $C_6H_2(OH)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(NO_2)_{[6]}(CHO)_{[4]}$  krystallisirt in feinen, gelblich-weißen Tafeln, die bei  $152^\circ$  schmelzen und sublimiren. Er verbindet sich mit Alkalidisulfit, giebt mit Eisenchlorid keine Reaction, ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und löst sich nur schwer in Wasser, leicht in heißem Weingeist. Sein *Kaliumsals* krystallisirt in langen feinen Nadeln.

J. Hessert (1) giebt neue Constitutionsformeln für den sogenannten *Phtalaldehyd* und dessen Derivate (2), da sich herausgestellt hat, daß die von Kolbe und Wischin (3) beschriebene Verbindung des Phtalaldehyds mit Natriumdisulfit nicht existirt, sondern daß nach Kolbe und Wischins Vorschrift nur Phtalaldehyd selbst erhalten wird. In Folge dessen heißt jetzt die in Rede stehende Verbindung *Phtalid* und besitzt die Constitution  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > O$ ; aus der *Phtalaldehydsäure* wird *Benzol-o-alkoholsäure*  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_2OH \\ COOH \end{Bmatrix}$  und die aus Anilin und Phtalid entstehende Verbindung, aus welcher durch Oxydation *Phtalitanil*  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NC_6H_5$  oder *Phtalanilsäure* sich bildet, hat nun folgende Structur:  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > NC_6H_5$ . Dem *Hydrophtalid*, einem syrupartigen Körper, der durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Phtalid (in saurer Lösung) sich erhalten läßt, kommt unzweifelhaft die nachstehende Formel zu:  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH(OH) \end{smallmatrix} > O$ . Durch Erwärmen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und gelbem Phosphor wird Phtalid zu *Orthotoluylsäure* reducirt. — Löst man *Mekonin* (4) in Barytwasser und

(1) Ber. 1878, 237. — (2) JB. f. 1877, 621. — (3) JB. f. 1866, 413. — (4) JB. f. 1876, 806, 810.

verdampft nach Entfernung des überschüssigen Baryts die Lösung bis zur Trockne, so hinterbleibt gummiartiges *mekonins*. *Baryum*  $[C_6H_5(OCH_3)_2(CH_2OH)CO_2]_2Ba$ . Mit Silbernitrat und Kupferchlorid giebt die concentrirte Lösung dieses Salzes Niederschläge, welche sich beim Erhitzen unter Bildung von freiem Mekonin zersetzen.

### Ketone.

F. Urech (1) giebt der bei Einwirkung von *Salzsäure*, *Cyankalium* und *Thiocyankalium* auf *Aceton* (2) entstehenden Verbindung die Formel  $C_5H_7NO_2S$ . Dieselbe krystallisirt aus Aether, Alkohol oder Wasser in stabförmigen Nadeln, die bei  $152^\circ$  schmelzen. Diese Substanz ist sublimirbar; beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $120^\circ$  zerfällt sie in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und *Acetonsäure* (3); mit Oxyden oder Salzen schwerer Metalle erwärmt, wird sie entschweifelt und es entsteht ein bei  $73^\circ$  schmelzender Körper, der aus Wasser in glasglänzenden Prismen krystallisirt und die Zusammensetzung  $C_5H_7NO_2$  besitzt. Diese Verbindung sowohl als auch die ursprüngliche vereinigt sich mit Argentonitrat in verschiedenen Verhältnissen; ein Salz  $C_5H_6AgNO_2S$  bildet zu Flocken vereinigte Nadelchen.

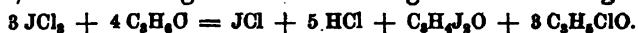
O. Völkel (4) fand, dafs bei Entjodung von symmetrischem *Dijodaceton* sich nicht Acrolein bildet (5). *Dijodaceton* wurde in folgender Weise erhalten. Zwei Theile Dreifach-Chlorjod wurden in 1 l Wasser gelöst, darauf wurde 1 Thl. mit dem 20fachen Volumen Wasser verdünntes Aceton eingetragen und die Lösung bis zur beginnenden Trübung erwärmt. Das Oel, welches sich nach einiger Zeit abscheidet und welches furchtbar

(1) Ber. 1878, 467. — (2) JB. f. 1878, 480. — (3) JB. f. 1867, 459. —

(4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 61. — (5) JB. f. 1867, 398.



stechend riecht, setzt an der Luft bei mehrwöchentlichem Stehen Krystalle von Dijodaceton ab; durch Ausziehen der ursprünglichen Lösung mit Aether werden neue Mengen desselben Oeles erhalten. Durch Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, krystallisirt Dijodaceton in feinen weissen Nadeln, die bei 61 bis 62° schmelzen, bei 120° sich zersetzen und die sich leicht in Aether, Aceton und Benzol, schwieriger in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und fetten Alkoholen lösen. An der Luft ist es bei mittlerer Temperatur nur wenig flüchtig; die Dämpfe wirken stark reizend auf die Schleimhäute der Augen und der Nase; die Haut wird von Dijodaceton stark angegriffen. Selbst im Dunkeln zersetzt sich Dijodaceton unter Abscheidung von Jod. In Wasser ist dieses Aceton nur wenig löslich; seine Bildung verläuft nach folgender Gleichung:



Das *Monochloraceton* wird bei der Destillation des oben erwähnten Oeles erhalten. — Durch Einwirkung von Dijodaceton auf Chlor- resp. Bromsilber wurde *Dichloraceton* (Schmelzpunkt 42 bis 43°) resp. *Diäbromaceton* (Schmelzpunkt 66°) gebildet. Durch Zink und Essigsäure wird Dijodaceton in Aceton, durch Chromsäure in Essigsäure, Kohlensäure, Jod und harzige Substanzen verwandelt. Aetzende Alkalien, Ammoniak, kohlensaure Alkalien und Natriumamalgam zersetzen das Dijodaceton. — Cyansilber und Wasser wirken ebenfalls schnell auf das Dijodaceton ein; mit wässerigem Silberoxyd gekocht liefert letzteres neben Essigsäure eine *Säure*, welche Silberoxyd reducirt und mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein scheint, die aber nicht mit Acrylsäure identisch ist; mit Quecksilberoxyd entsteht unter gleichen Bedingungen Essigsäure. Beim Erwärmen von Dijodaceton mit Quecksilberjodür und Wasser entstehen Quecksilberoxyjodide, Aceton und in geringer Menge *Monojodaceton*, welches acroleinartig riecht; ausserdem Jodwasserstoff, Essigsäure und wahrscheinlich Ameisensäure.

Ditscheiner und auch Friedländer (1) maßen das

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 103.

**Pentabromaceton.** Dasselbe krystallisiert rhombisch :  $a : b : c = 0,6979 : 1 : 0,6864$  (Mittel aus beiden Angaben). Beobachtete Flächen :  $\infty P 2$  (120);  $P$  (111);  $\infty P \infty$  (010). Berechnet :  $(111) : (1\bar{2}0) = 63^{\circ}50'$ ;  $(120) : (010) = 35^{\circ}37'$ ;  $(120) : (1\bar{2}0) = 71^{\circ}14'$ . Die optische Achsenebene ist (010); deutliche Spaltbarkeit ist nicht vorhanden.

J. Crow (1) erhielt beim Behandeln einer ätherischen Lösung von *Allylaceton* mit *Natrium Allylisopropylalkohol*  $C_6H_{11}O$ . Dieser siedet bei 138 bis 139°, besitzt bei 16,2° ein spec. Gewicht von 0,842 (mit Wasser von 17,5° verglichen) und giebt ein *Acetat*  $C_6H_{11}OC_2H_5O$ , welches bei 147 bis 149° siedet. Das *Bromadditionsproduct*  $C_6H_{11}OBr$  ist eine undestillirbare, hellbraune, ölige Flüssigkeit; durch Erhitzen mit Sodalösung entsteht wahrscheinlich daraus das mit Wasserdämpfen flüchtige *Monobromallylisopropylglycol*  $C_6H_{11}Br(OH)_2$ .

E. Bourgoin (2) erhielt *Dibrenzweinsäureketon*  $C_8H_{12}O_2$ , als Er die empireumatischen leichten Oele, die bei der Destillation der Weinsäure sich bilden, fractionirte. Die Ausbeute ist allerdings eine höchst geringe. Das Keton siedet gegen 230°, besitzt bei 279° die Dichte 5,7, obiger Formel ziemlich entsprechend, und scheint nach folgender Gleichung aus *Brenzweinsäure* entstanden zu sein :



Es ist ein neutraler, in Wasser sehr wenig löslicher Körper. Durch Kalilauge wird dieses Keton nicht, lebhaft dagegen von Chromsäure und Brom angegriffen; mit Disulfiten scheint es sich nicht zu verbinden.

Aus *Acetophenon* und *Ammoniumsulfhydrat* entsteht nach C. Engler (3) neben anderen Producten *Thioacetophenon*. Dasselbe siedet über 200° und muß durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Hierbei bleiben schmierige in Alkohol unlösliche Substanzen zurück. Das Thioketon bildet farblose Blättchen oder Nadeln, welche sich nicht in Wasser,

(1) Chem. Soc. J. 1878, II, 53. — (2) Compt. rend. 86, 674; Bull. soc. chim. [2] 22, 809. — (3) Ber. 1878, 980.

leicht in Aether, Chloroform und Benzol lösen und deren Schmelzpunkt bei  $119,5^{\circ}$  liegt. Die Einwirkung von Kaliumsulfid und von Kaliumsulfhydrat auf *Acetophenonchlorid* verläuft in complicirter Weise. — Engler bestätigt die Versuche von Hunnius (1) über das *Bromacetophenon*. Mit Ammoniak entsteht aus demselben das Städel'sche *Isoindol* (2), mit Anilin wahrscheinlich die Verbindung  $C_6H_5COCH_2NHC_6H_5$ . — *Amidoacetophenon* (3) bildet kurze, gelbliche, pyramidale Krystalle, die bei  $92$  bis  $93^{\circ}$  schmelzen, bei stärkerem Erwärmen sich zersetzen und welche in Alkohol und Aether leichtlöslich sind. Das *Chlorhydrat* dissociirt beim Behandeln mit viel Wasser. — Nach Rummel (3) wird das bei  $140^{\circ}$  schmelzende *Nitroacetophenon* durch Chromsäure zu *m-Nitrobenzoesäure* oxydirt; ebenso das flüssige *Nitroacetophenon*, welches hiernach eine einheitliche Substanz nicht zu sein scheint. — Aus dem syrupösen *Amidoacetophenon* konnte durch Wasser entziehende Mittel Indol nicht erhalten werden. — Den Einwürfen Buchka's (4) gegenüber hält Engler die früher (5) über die *Reduction* von *Acetophenon* gemachten Angaben aufrecht; Buchka (6) thut Seinerseits dasselbe und führt noch an, daß der bei jener Reduction entstehende pinakonartige Körper selbst bei wochenlanger Behandlung mit Natriumamalgam unverändert bleibe und daß Er auch beim Arbeiten nach Engler und Emmerling's Vorschrift (5) nie *Aethylbenzolalkohol* erhalten habe.

W. Städel (7) veröffentlicht ausführlicher die zum Theil schon früher mitgetheilten Untersuchungen über *Benzophenon* (8). — Beim Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub bilden sich neben *Diphenylmethan* auch *Tetraphenyläthan* (Schmelzp.  $207^{\circ}$ ) und *Tetraphenyläthyl*en (Schmelzp.  $221^{\circ}$ ) (9).

(1) JB. f. 1877, 628. — (2) JB. f. 1877, 631. — (3) JB. f. 1877, 629, 631; Amidoacetone wurde schon 1873 von Rummel untersucht. Inaugural-dissertation. Halle 1873. — (4) JB. f. 1877, 631; Ber. 1877, 1714. — (5) JB. f. 1871, 462, 534; JB. f. 1874, 388. — (6) Ber. 1878, 1550. — (7) Ann. Chem. 1884, 307. — (8) JB. f. 1878, 498; f. 1874, 534. — (9) JB. f. 1875, 290; f. 1876, 480; f. 1870, 560; f. 1872, 378, 468.

W. Städel und Fr. Gail (1) stellten durch Oxydation von *Dioxydiphenylmethanbenzoyläther* mit Chromsäure den bei 181 bei 182° schmelzenden *Dioxydiphenylketonbenzoyläther*  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_7\text{H}_5\text{O})_2$  dar, welcher weisse glänzende, in Eisessig und heissem Benzol leicht, in Aether und Alkohol schwer lösliche Blättchen bildet und aus dem durch alkoholisches Kali *Dioxydiphenylketon* gewonnen werden kann. Dieses schmilzt bei 210°, löst sich in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Eisessig und kohlensaurem Natron und bildet, wahrscheinlich monokline, Blättchen oder Nadeln. — *Dioxydiphenylketonessigäther* schmilzt bei 152°. — Aus *Dioxydiphenylketon* konnte durch Aethyljodid und Kaliumalkoholat neben dem von Beck beschriebenen (2) *Dioxydiphenylketonäthyläther* ein bei 146 bis 147° schmelzender Körper erhalten werden, der sich in Alkohol und Natronlauge löste.

W. Städel und H. Prätorius (3) veröffentlichten ausführlicher Ihre (4) Untersuchungen über die *Nitrirung* des *Benzophenons* und *Diphenylmethans*. Bei der Oxydation von letzterem mit Salpetersäure von 1,4 bis 1,5 spec. Gewicht entstehen das bei 183° schmelzende *Dinitrodiphenylmethan*, welches durch Chromsäure in  $\alpha$ -*Dinitrobenzophenon* vom Schmelzpunkt 189° übergeführt wird, ferner Benzophenon und ein neues (*Iso*-)*Dinitrodiphenylmethan*, das bei 118° schmilzt, aus Benzol in derben prismatischen Krystallen krystallisirt und bei der Oxydation  $\gamma$ -*Dinitrobenzophenon* vom Schmelzpunkt 196° lieferte. Entgegen den Angaben Doer's (5) waren andere Nitroproducte bei erwähnter Reaction nicht entstanden. Das von Doer beschriebene *Isodinitrodiphenylmethan* ist ein Gemisch der beiden Dinitrodiphenylmethane vom Schmelzpunkt 118 und 183°. —  $\beta$ -*Dinitrobenzophenon*, welches bei 148 bis 149° schmilzt und bei der Nitrirung von Benzophenon hauptsächlich entsteht, ging bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in das von Chancel

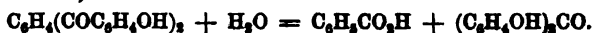
(1) Ber. 1878, 746; Ann. Chem. **194**, 334. — (2) JB. f. 1877, 585. —

(3) Ann. Chem. **194**, 338; Ber. 1878, 744. — (4) JB. f. 1877, 632. —

(5) JB. f. 1872, 372, 468.

als *Flavin* beschriebene *Diamidobenzophenon* über (1), welches bei 165° schmilzt, dessen *Zinnchlorürdoppelverbindung*  $C_{13}H_8(NH_2)_2O$ , 2 HCl, 2 SnCl<sub>2</sub> in scharfkantigen Blättchen krystallisirt und aus welchem eine bei 226,5° schmelzende *Acetylverbindung*  $C_{13}H_8(NHC_2H_5O)_2O$  sich darstellen läßt. Ein zweites *Diamidobenzophenon* wurde von W. Städel und E. Sauer (2) dargestellt durch Reduction von *α-Dinitrobenzophenon*. Aus ihrem Chlorhydrat wird durch Ammoniak die Base in Nadeln oder als amorph, rasch krystallinisch werdender Niederschlag abgeschieden; bei langsamem Verdunsten ihrer wässerigen Lösung krystallisirt sie in flächenreichen Krystallen. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich. Ihr *Chlorhydrat* bildet große dicke Tafeln, aus deren concentrirter Lösung durch Wasser wahrscheinlich ein basisches Salz abgeschieden wird. Das *Zinndoppelsalz*  $C_{13}H_8(NH_2)_2O$ , 2 HCl, 2 SnCl<sub>2</sub> bildet schwach gelblich gefärbte Krystalle. — Aus dem Chlorhydrat wurde mittelst Kaliumnitrit dasselbe *Dioxybenzophenon* erhalten, welches von Gail, Liebermann, Baeyer und Burckhardt auf andere Weise dargestellt wurde (vgl. S. 629 und unten). Bei Anwendung von Zink und Salzsäure verläuft die Reduction von Dinitrobenzophenon in noch nicht aufgeklärter Weise. — Im geschmolzenen Zustande ist Benzophenon fähig, sowohl Dinitrodiphenylmethan als auch Dinitrobenzophenon aufzunehmen und mit diesen allerdings sehr unbeständig schmelzende Krystallnadeln zu bilden.

Nach A. Baeyer und J. Burckhardt (3) entsteht beim Schmelzen von *Phenolphthaleïn* (1 Thl.) mit *Kali* (4 Thl.) nicht *Phthaleïnhydrat* (4), sondern nach folgender Gleichung *Dioxybenzophenon* und zwar in theoretischer Menge (man unterbricht die Operation, wenn die Masse nur noch schwach roth ist) :



Säuren scheiden aus der Schmelze die neue Verbindung ab, welche durch Kochen mit Wasser von Benzoëssäure getrennt

(1) JB. f. 1847 u. 1848, 666. — (2) Ber. 1878, 1747. — (3) Ber. 1878, 1299; vgl. diesen Bericht : Caro u. Gräbe, Rosolsäuren S. 595. — (4) JB. f. 1876, 484.

wird. Sie schmilzt bei 206° und destillirt ohne Zersetzung. In Alkalien ist die Substanz löslich; die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Dioxybenzophenon zerfällt bei starkem Erhitzen mit Kali in Kohlensäure und Phenol; mit Essigsäureanhydrid behandelt giebt es eine bei 148° schmelzende *Diacetylverbindung*; durch Brom wird es in ein *Tetrabromid* übergeführt, welches in farblosen Nadeln, kurzen Prismen oder körnigen Krystallen erhalten wird, bei 213 bis 214° schmilzt und unzersetzt destillirt. Durch Natronlauge und Zinkstaub wird ein sehr unbeständiges Reductionsproduct, wohl ein *Dioxybenzohydrol* erhalten, dessen rothes harziges Condensationsproduct sich mit blauvioletter Farbe in Alkalien löst. — Das beschriebene Dioxybenzophenon ist mit dem von Gail dargestellten (1) und mit dem von Caro und Gräbe aus Aurin erhaltenen identisch (2). Dasselbe *Dioxybenzophenon* bildet sich auch nach C. Liebermann (3) beim Erhitzen von *Pararosanilin* und von *Rosanilin* mit Wasser auf 270° (4). — Durch Zusammenreiben von *p-Oxybenzaldehyd* (2 Thl.), *Phenol* (3 Thl.) und concentrirter *Schwefelsäure* (4 Thl.) unter guter Kühlung erhielt Liebermann einen wahrscheinlich mit dem von Kolbe und Schmitt aus Phenol und Oxalsäure dargestellten isomeren *Phenolfarbstoff*.

R. Anschütz (5) erhielt beim Erhitzen von *Anthrachinon* mit der zwanzigfachen Menge Aetzkalk neben *Diphenyl*, *Anthracen* und *Fluoren* als Hauptproduct *Diphenylketon*. Er macht darauf aufmerksam, daß letzteres auch nach Behr's Versuchen beim Erhitzen von *benzoës. Baryum* entsteht (6). Auf Betrachtungen über ein „Gesetz der *Pyrocondensation*“, welches wie folgt formulirt ist: „Pyrocondensationen von Phenyl-Phenylderivaten zu Phenylen-Phenylenderivaten finden immer so statt, daß die den Phenylrest zusammenhaltenden Atome oder

(1) Dieser BJ. : Dioxydiphenylmethan S. 629. — (2) Ber. 1878, 1299; vgl. diesen BJ. : Caro u. Gräbe, Rosolsäuren S. 595. — (3) Ber. 1878, 1434. — (4) JB. f. 1878, 719; vgl. über Dioxybenzophenon auch Städel und Sauer, diesen Bericht, S. 630. — (5) Ber. 1878, 1218. — (6) JB. f. 1872, 470

Atomgruppen zu der Bindungsstelle der Phenylenreste die Diorthostellung einnehmen<sup>a</sup> muß verwiesen werden.

E. Ador und A. Rilliet (1) erhielten *Xylylketon*, indem Sie *Chlorkohlenoxyd* in *Xylol*, welches auf  $-15^{\circ}$  abgekühlt war, leiteten und dann allmählich *Chloraluminium* zu dem Gemisch fügten (2). Bei  $-60^{\circ}$  wird das Keton, welches bei  $340^{\circ}$  siedet, noch nicht fest; beim Verseifen mit Kali entsteht aus ihm eine *Dimethylbenzoesäure* und aus dieser durch Oxydation *Methylbenzoldicarbonsäure* neben *Benzoltricarbonsäure*. Bei längerem Sieden verliert das Keton Wasser und es bildet sich ein *Kohlenwasserstoff*  $C_{17}H_{16}$ . — Ähnlich verhält sich *Tolylketon*, doch geht dieses schwieriger in einen Kohlenwasserstoff über.

Nach O. Döbner und W. Stackmann (3) wirken *Benzoylchlorid* (2 Mol.) und *Resorcindibenzolat* (1 Mol.) bei Anwesenheit von trockenem Chlorzink unter Bildung der Benzoyläther von *Benzoresorcin*  $C_6H_5COC_6H_3(OH)_2$  und von *Dibenzoresorcin*  $(C_6H_5CO)_2C_6H_3(OH)_2$  aufeinander ein. Die Reaction muß bei 100 bis  $120^{\circ}$  ausgeführt werden und nimmt längere Zeit in Anspruch; Chlorzink wird nach und nach zugefügt und zwar immer, sobald die Salzsäureentwicklung aufhört. Nach dem Auskochen mit Wasser verseift man das krystallinisch erstarrte Product mit alkoholischem Kali und fällt, nachdem der Alkohol vertrieben wurde, durch Kohlensäure die Oxyketone aus der Lösung. Die ersten Portionen bestehen wesentlich aus mit Harz verunreinigtem Dibenzoresorcin; durch successives Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und Alkohol müssen dieselben gereinigt werden. Durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol lassen sich die Oxyketone leicht von einander trennen. — *Benzoresorcin*, isomer mit *Dioxybenzophenon* (Seite 630), ist in Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in Benzol und heißem Wasser schwerer löslich. Durch Eingießen von heißem Wasser in seine alkoholische Lösung krystallisirt es in langen spießförmigen Blättern; aus Benzol wird es in gelblichen Nadelbüscheln erhalten.

(1) Ber. 1878, 899. — (2) JB. f. 1877, 625. — (3) Ber. 1878, 2268.

Es schmilzt bei  $144^{\circ}$ , löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; auch in Ammoniak ist es löslich; seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. — *Benzoresorcindibenzoat*  $C_6H_5COC_6H_5(O \cdot C_7H_5O)_2$  schmilzt bei  $141^{\circ}$ ; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig; aus Eisessig-Alkohol krystallisirt es in farblosen grossen Prismen. In kalten Alkalien ist es unlöslich. — *Dibenzoresorcine*, isomer mit *Phenolphthalein*, bildet sich vorwiegend, wenn die Reaction bei höherer Temperatur verläuft. Es schmilzt bei  $149^{\circ}$ , ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol und auch in Alkalien; mit alkalischen Erden bildet es schwer lösliche Salze; durch Eisenchlorid wird seine alkoholische Lösung blutroth gefärbt. — *Dibenzoresorcindibenzoat* bildet lange seidenglänzende Nadeln, welche bei  $151^{\circ}$  schmelzen und in Alkalien unlöslich sind. — *Dibenzoresorcindiacetat* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $150^{\circ}$ ; in Wasser ist es schwer, in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es leicht löslich. Durch alkoholisches Kali wird es schnell verseift. — Durch Reduction werden aus diesen Oxyketonen secundäre Alkohole erhalten. — *Resorcindibenzoat* schmilzt bei  $117^{\circ}$ . — *Phenolacetat* liefert beim Erhitzen mit *Benzoylchlorid* und *Chlorzink* glatt *Phenolbenzoat*. — *Benzophenol* (1) giebt bei der Destillation mit Zinkstaub wesentlich *Diphenylmethan* neben Benzol und anderen Producten. — Isomere Benzophenole entstehen bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Phenol nicht.

Golubeff (2) erhielt beim Nitriren gut abgekühlten *Desoxybenzoin*s mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,475 zwei Nitroverbindungen. Die eine, *Mononitrodesoxybenzoin*  $C_{14}H_{11}O(NO_2)$  schmilzt bei 140 bis 142, löst sich nicht in Aether und lässt sich zu *Amidodesoxybenzoin*  $C_{14}H_{11}O(NH_2)$  reduciren, welches bei 95 bis  $96^{\circ}$  schmilzt. Die zweite, *Dinitrodesoxybenzoin*  $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$  schmilzt

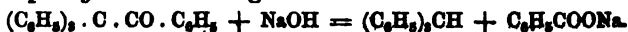
(1) Abkürzung für *Benzoylphenol*; vgl. JB. f. 1876, 458; f. 1877, 588. —

(2) Ber. 1878, 1989 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 30, 585 (Corresp.).

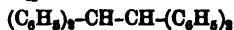


gegen  $120^{\circ}$ , löst sich in Aether und liefert bei der Reduction eine krystallisirende Verbindung.

W. Thörner und Th. Zincke (1) haben Ihre (2) Untersuchungen über *Pinakone* und *Pinakoline* fortgesetzt. Das in der vorigen Mittheilung schon erwähnte Pinakolin  $C_{26}H_{20}O$ , jetzt  *$\beta$ -Benzpinakolin* genannt, entsteht auch direct aus Benzophenon durch 16 bis 20 stündiges Kochen der alkoholischen Lösung desselben mit Zink und Salzsäure. Wird die Reaction zu früh unterbrochen, oder in verdünnter Lösung gearbeitet, so entsteht als Zwischenproduct das gleich zusammengesetzte  *$\alpha$ -Benzpinakolin*. Dem bei  $178$  bis  $179^{\circ}$  schmelzenden  *$\beta$ -Benzpinakolin* kommt die Constitution  $(C_6H_5)_3C-CO-C_6H_5$  gemäß seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel und Natronkalk zu. Bei der Behandlung mit Chromsäure in Eisessig liefert es *Benzoesäure*, *Triphenylcarbinol* (3) und (aus letzterem) Benzophenon. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf etwa  $300^{\circ}$  wird es in *Benzoesäure* und *Triphenylmethan* übergeführt:

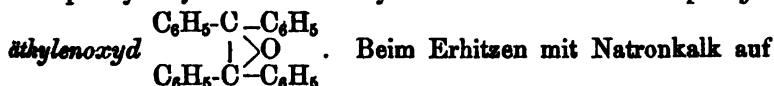


Mit Jodwasserstoff und Phosphor geht es in einen *Kohlenwasserstoff*  $C_{26}H_{22}$ , von der Constitution  $(C_6H_5)_3C-CH_2-C_6H_5$ , über. Dieser Kohlenwasserstoff ist in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ziemlich löslich, weniger leicht in heißem Alkohol oder heißer Essigsäure, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Aus einer Lösung in Benzol krystallisirt er in schönen glasglänzenden rhombischen Täfelchen, welche beim Liegen an der Luft rasch undurchsichtig werden und zu feinem Pulver zerfallen. Aus heißem Alkohol werden prachtvolle lange weiße Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt dieser liegt bei  $205$  bis  $206^{\circ}$ ; in hoher Temperatur sublimirt der Kohlenwasserstoff und bildet ein aus flachen glänzenden Nadelchen bestehendes Sublimat. Nach Thörner und Zincke ist derselbe identisch mit dem als symmetrisch angenommenen *Tetraphenyläthan*:



(1) Ber. 1878, 65, 1896. — (2) JB. f. 1877, 685. — (3) Hemilian, JB. f. 1874, 442.

von Gräbe (1), Städel (2) und Zagoumeny (3). Das  $\alpha$ -Benzpinakolin entsteht in größerer Menge neben  $\beta$ -Pinakolin und Pinakon bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Zink in der Wärme auf eine alkoholische Lösung von Benzophenon. Zur Trennung von Pinakon erhitzt man einige Zeit auf 190 bis 200°, zieht die Spaltungsproducte des letzteren (Benzophenon und Benzhydrol) mit Lignoïn aus und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Das  $\alpha$ -Pinakolin krystallisirt in büschel- oder fächerförmig vereinigten Nadeln, welche bei 204 bis 204,5° schmelzen; die Schmelze erstarrt krystallinisch. In kaltem Alkohol oder Eisessig ist es fast unlöslich, leichter löst es sich in der Wärme in diesen Lösungsmitteln, leicht in Benzol, Chloroform, Toluol und Schwefelkohlenstoff, weniger in Aether. In zugeschmolzenen Röhren auf 350° erhitzt bleibt es unverändert, von Acetylchlorid wird es leicht, von wässriger Salzsäure bei 150°, von mit Alkohol verdünnter Schwefelsäure bei 100° in  $\beta$ -Pinakolin übergeführt. Durch energische Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung geht es in Benzophenon über; gleichzeitig entstehen kleine Quantitäten von Benzoëssäure. Das  $\alpha$ -Benzpinakolin ist identisch mit dem von A. Behr (4) aus Tetraphenyläthylen durch Oxydation erhaltenen *Tetraphenyl-*



350 bis 380° entsteht daraus neben wenig Benzoëssäure und Spuren von Benzophenon der Hauptsache nach ein Kohlenwasserstoff von der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$  (oder  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$ ), der aus Alkohol oder Eisessig in gut ausgebildeten, fast farblosen Krystallen krystallisirt, die sich an der Luft oder beim Erwärmen gelb färben, bei 243 bis 244° schmelzen und beim Reiben stark elektrisch werden. In Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ist der Kohlenwasserstoff ziemlich leicht löslich, in Aether, Lignoïn, kaltem Alkohol und kaltem Eisessig sehr wenig. Alle Lösungen zeigen auch bei sehr starker Verdünnung eine schön blaue Fluorescenz; bei Zusatz

(1) JB. f. 1875, 290. — (2) JB. f. 1876, 421. — (3) JB. f. 1876, 430; vgl. auch C. Engler, diesen JB. S. 405. — (4) JB. f. 1872, 878.

von Pikrinsäure verschwindet dieselbe, doch entsteht keine Pikrinsäureverbindung. Dieser Kohlenwasserstoff ist vielleicht das von A. Behr (1) dargestellte *Tetraphenyläthylen*. — Das  $\beta$ -*Tolylphenylpinakolin* (2) lieferte beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° *Benzoësäure* und einen Kohlenwasserstoff  $C_{21}H_{20}$ , *Diäthyl-*

*phenylmethan* 
$$\begin{array}{c} C_6H_5-CH-C_6H_4-CH_3 \\ | \\ C_6H_4-CH_3 \end{array}$$
. Derselbe ist sehr leicht lös-

lich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, weniger leicht in Ligroin, kaltem Alkohol und Eisessig und krystallisirt in kleinen, gut ausgebildeten, glasglänzenden Prismen oder feinen, zu Warzen vereinigten Nadeln, welche bei 55 bis 56° schmelzen.

Dieselben (3) haben auch durch Reduction des *Acetophenons* mit Zink und Salzsäure ein *Acetophenonpinakolin*  $C_{16}H_{16}O$  erhalten. Dasselbe ist leicht in Benzol, Chloroform, Eisessig, Aether und heissem, weniger in kaltem oder verdünntem Alkohol löslich und krystallisirt in schönen grossen, wasserhellen, scheinbar rhombischen Prismen oder kurzen dicken Säulen, deren Schmelzpunkt bei 41 bis 41,5° liegt; er ist ohne Zersetzung flüchtig und siedet bei 310 bis 311° (uncorr.); von Acetylchlorid wird es nicht verändert. Beim Erhitzen mit Natronkalk liefert es *Essigsäure* und das von Goldschmidt (4), Baeyer (5) und Radziszewski (6) erhaltene unsymmetrische *Diphenyläthan*  $(C_6H_5)_2=CH-CH_3$ . — Oxydationsmittel führen das Pinakolin in

*Diphenylmethylelessigsäure*  $(C_6H_5)_2=C \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$  (7) über. Daneben entsteht etwas Benzophenon und Benzoësäure. Aus diesen Reactionen schliessen Sie, daß dem *Pinakolin* die Constitution  $(C_6H_5)_2=C(CH_3).CO-CH_3$  zukommen müsse. Mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht nun hieraus ein Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{14}$ , der leicht in Benzol, Aether, Chloroform, Alkohol löslich ist und in durchsichtigen, wasserhellen Tafeln oder guten Prismen,

(1) JB. f. 1870, 560. — (2) JB. f. 1873, 500. — (3) Ber. 1878, 1988; vgl. Buchka, Ber. 1878, 1550. — (4) JB. f. 1873, 376. — (5) JB. f. 1874, 415. — (6) JB. f. 1874, 416. — (7) Siehe diesen JB. : Säuren.

welche bei 127,5 bis 128,5° schmelzen, krystallisirt. Dieser Kohlenwasserstoff, nach seiner Bildungsweise  $(C_6H_5)_2C(CH_3)_2$ .  $CH_3-CH_3$ , ist vielleicht identisch mit dem für symmetrisch gehaltenen *Diphenylbutan* (*Diphenyldimethyläthan*) von Radziszewski (1) und Engler (2).

R. Fittig und A. Schmitz (3) berichten über die Darstellung von *Phenanthrenchinon* und *Diphenylenketon* (4). Das erstere scheiden Sie aus seiner Lösung in Alkalidisulfit durch Sodalösung in zur Oxydation sehr geeignetem Zustand ab; bei der Oxydation von Phenanthrenchinon mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu *Diphenensäure* empfiehlt es sich, ein starkes Kochen der Flüssigkeit zu vermeiden. Durch Chromsäure wird *Diphenylenketon* fast vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt; nur geringe Spuren von Benzoessäure fanden sich unter den Oxydationsproducten. Diphenylenketon krystallisirt aus einem Gemisch gleicher Volumen Alkohol und Wasser in rhombischen Formen, die von R. Reusch gemessen wurden  $[a:b:c = 1:1,7251:1,3496]$ .

#### Campher und Verwandtes.

F. V. Spitzer (5) hat das aus dem bei 155° schmelzenden Campherdichlorid entstehende Terpen (6), welches Er *Camphen* nennt, näher beschrieben. Dasselbe siedet [bei 0° und 752,2 mm Barometerstand] bei 158,9 bis 159,9° (corrigirt) und schmilzt bei 57,5 bis 58,8°. Das Camphen ist sehr leicht flüchtig, löst sich in Aether, Alkohol u. s. w. leicht und besitzt bei 99,84° das spec. Gewicht 0,8345. Bei 83 bis 84° lenkt es in 100,3 mm langer Schicht die Polari-

(1) JB. f. 1873, 380. — (2) JB. f. 1874, 435. — (3) Ann. Chem. 1882, 115; im Ausz. Ber. 1878, 1837. — (4) JB. f. 1872, 429, 480; f. 1873, 501, 511, 685; f. 1874, 544, 546, 665; vgl. auch JB. f. 1876, 512; f. 1877, 658. — (5) Ber. 1878, 868 u. 1815. — (6) JB. f. 1877, 379; dieser JB. S. 654.

sationsebene um  $55,14^\circ$  nach rechts ab. — *Camphenchlorhydrat*  $C_{10}H_{16} \cdot HCl$  schmilzt bei  $150^\circ$  und spaltet sich beim Erwärmen mit Wasser in Salzsäure und Camphen. — Das von Pfaundler dargestellte *Campherdichlorid* (1) lieferte beim Behandeln mit Natrium das beschriebene Camphen und ein bei  $83^\circ$  schmelzendes, bei  $150^\circ$  siedendes Camphen. — *Aethylcamphen*, aus Campherdichlorid vom Schmelzpunkt  $155^\circ$ , Jodäthyl und Natrium neben Camphen und einem hochsiedenden Körper erhalten (2), bildet eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die bei  $197,9$  bis  $199^\circ$  [corrigirt,  $0^\circ$ ,  $742,1$  mm Barometerstand] siedet und welche bei  $20^\circ$  das spec. Gewicht  $0,8709$  hat. Bei einer Flüssigkeitssäule von  $58,0$  mm und bei Anwendung einer nicht ganz reinen Substanz wurde die Polarisationssebene um  $3,6^\circ$  nach rechts gedreht. — *Isobutylcamphen*  $C_{10}H_{16} \cdot C_4H_9$  siedet bei  $228$  bis  $229^\circ$  [corrigirt,  $0^\circ$ ,  $750,4$  mm Barometerstand]. Sein spec. Gewicht ist bei  $20^\circ$   $0,8614$ , eine Flüssigkeitssäule von  $58,0$  mm dreht bei  $20^\circ$  die Polarisationssebene um  $3,7^\circ$  nach links. Isobutylcamphen ist sehr flüchtig; es riecht wie Terpentinöl.

W. A. Tilden (3) erhielt leicht auf die Weise *Terpin*, daß er ein Gemenge von 1 Vol. Salpetersäure (1,4 spec. Gewicht), 1 Vol. Methylalkohol und  $2\frac{1}{2}$  Vol. reines Terpentinöl zunächst zwei Tage hinstellte und sodann, nachdem es in eine offene Schale gegossen war, allmählich, in einem Zeitraum von zwei zu zwei Tagen, mit kleinen Quantitäten Methylalkohol übergoss. Es ist gleichgültig dabei, ob man französisches oder amerikanisches Terpentinöl verwendet. Aus *Terpenen* von Orangen wird kein Terpin auf diese Weise gewonnen. Entgegengesetzt den früheren Beobachtern (4) hat Tilden den Siedepunkt des Terpinols (aus Terpin mittelst Salzsäure) zwischen  $205$  und  $215^\circ$  gefunden und seine quantitative Zusammensetzung der Formel  $C_{10}H_{16}O$  resp.  $C_{20}H_{32}O_2$  entsprechend. Hiernach würde dem Terpin die rationelle Formel  $C_{10}H_{18}(OH)_2$  und dem Terpinol  $C_{20}H_{32}O_2 = C_{10}H_{18}$

(1) JB. f. 1866, 486. — (2) JB. f. 1877, 379. — (3) Chem. Soc. J. 1876, 1, 247; Chem. News 33, 166. — (4) Wiggers, Ann. Chem. Pharm. 1, 251; List, JB. f. 1847 u. 1848, 735; Oppenheim, JB. f. 1863, 541.

zukommen. Letzteres liefert auch nach Tilden mit trockenem Chlorwasserstoff *Terpentinöldichlorhydrat*  $C_{10}H_{18}Cl_2$ , bei 50° schmelzende Krystalle; behandelt man dieses in der Siedehitze mit Natriumäthylat, so wird es in ein Gemenge der Körper  $C_{10}H_{18}\left\{\begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ Cl \end{smallmatrix}\right.$  und  $C_{10}H_{18}(OC_2H_5)_2$  verwandelt. Wird eine

Lösung von Terpinol in Alkohol mit Salpetersäure angesäuert, so scheidet sich daraus allmählich Terpin ab. — Terpin und Schwefelsäure (1 Thl.  $H_2SO_4$  und 7 bis 8 Thl. Wasser) geben nach Tilden hauptsächlich neben wenig Terpinol ein *Terpen*  $C_{10}H_{16}$ , welches am besten durch Kochen mit einem Gemenge von 1 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser während einiger Stunden, Fractioniren und Destilliren über Natrium gereinigt werden kann. Es siedet zwischen 176 und 178°, hat ein spec. Gewicht von 0,8526 bei 15° und ist optisch inactiv. Durch Chlorwasserstoff und Nitrosylchlorid (1) scheint es nicht angegriffen zu werden. In Chloroform gelöst und mit Brom versetzt giebt es ein Dibromid, welches beim Erhitzen in *Cymol* und Bromwasserstoff sich spaltet. Es scheint mit dem Terpen aus russischem Terpentinöl (2) identisch zu sein. Bei der Oxydation liefern der in Rede stehende Kohlenwasserstoff sowohl als auch Terpinol neben anderen Körpern *p-Toluylsäure*.

F. Flawitzky (3) giebt dem Campher die Formel :  $(CH_3)_2CH-CH-CH=CH-CH=CH-CHO$ .



Correspondenzen (4) über Arbeiten von Armstrong und Matthews, *Bromcampher* betreffend, und über solche von Armstrong und von Tilden betreffs der *Constitution* des *Camphers* enthalten nichts Neues und Bemerkenswerthes. Armstrong und Caskell erhielten bei der *Darstellung* von *Carvacrol* nach der Fleischer-Kekulé'schen Methode auch *Camphin* und *Lauro*l (5).

(1) JB. f. 1877, 426. — (2) Dieser JB. S. 389. — (3) Ber. 1878, 434; Bull. soc. chim. [2] 20, 434. — (4) Ber. 1878, 150, 151 (Corresp.). — (5) JB. f. 1878, 430.

F. Wreden (1) führte gewöhnlichen *Campher* durch Erhitzen auf  $190^{\circ}$  mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1,03 in einen *flüssigen Campher* über, welcher bei  $187$  bis  $193^{\circ}$  siedet, bei  $-17^{\circ}$  noch nicht fest wird und bei  $0^{\circ}$  das spec. Gewicht 0,913 besitzt. Dieser Campher absorbiert Sauerstoff aus der Luft und giebt beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Spiegel.

F. Landolph (2) berichtet eingehender über die Einwirkung von *Fluorbor* auf *Campher* (3). Je ein Molekül dieser Substanzen vereinigen sich zu einer in feinen prismatischen Nadeln krystallisirenden, höchst unbeständigen Verbindung, welche gegen  $70^{\circ}$  schmilzt. Beim Erhitzen dieser Verbindung in der früher angegebenen Weise bilden sich neben *Cymol* bei  $310$  bis  $320^{\circ}$  siedende *polymere Cymole*, eine bei  $80$  bis  $90^{\circ}$  siedende Verbindung  $C_6H_{10}$  (?), welche mit dem gewöhnlichen *Hexylen* identisch sein soll, ein *Kohlenwasserstoff*  $C_7H_{12}$ , der zwischen  $120$  und  $130^{\circ}$  siedet, ferner Propylen, Aethylen und Kohlenoxyd.

J. Kachler (4) setzte Seine (5) Untersuchungen über die Säuren fort, welche neben Camphersäure bei der *Oxydation* des *Camphers* entstehen. Werden die Mutterlaugen der Camphersäure, aus denen auch beim Abkühlen diese Säure nicht mehr krystallisiren darf, so lange erhitzt, als noch rothe Dämpfe entweichen, so erhält man eine terpentinartige Masse, welche nach 3 bis 6 Monaten krystallinisch erstarrt. Durch kaltes Wasser läßt sie sich in zwei Theile trennen; der schwerlösliche enthält neben Camphersäure die von Kulhem (5) beschriebene *Di-nitroheptylsäure*, welche nach v. Zepharovich monoklin krystallisirt [ $a : b : c = 0,5735 : 1 : 0,6024$ ;  $\angle ac = 70^{\circ}42'$ ; vorwaltend sind die Formen :  $\infty P_2$ ,  $P_{\infty}$ , untergeordnet :  $\infty P_{\infty}$ ,  $P_{\infty}$ ,  $OP$ ]. Ein Gemenge von 4 Thl. Camphersäure und einem

(1) Ber. 1878, 989 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 33, 588 (Corresp.). —

(2) Compt. rend. 88, 589; N. Arch. ph. nat. 63, 180; vgl. auch diesen JB. S. 395. — (3) JB. f. 1877, 824. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76 179; Ann. Chem. 132, 143; Ber. 1878, 676 (Aussug.). — (5) JB. f. 1873, 567. — (6) JB. f. 1872, 528; f. 1878, 590.

Theil Dinitroheptylsäure schmilzt bei 153 bis 155° und ist kaum durch Krystallisation, wohl aber mittelst Kupferacetat zu trennen, durch welches die Camphersäure aus neutraler Lösung gefällt wird. Neben diesen zwei Säuren findet sich noch die etwas löslichere *Mesocamphersäure* (1). — Aus dem in kaltem Wasser löslichen Theile werden in bereits beschriebener Weise *Camphoronsäure* (2) und *Hydrooxycamphoronsäure* erhalten (3). Ueber die letztere Säure giebt Kachler noch das Folgende an. Sie ist dreibasisch, liefert aber auch ein- und zweibasische Salze. Wird die Säure zum dritten Theil mit Ammoniak neutralisirt, so bilden sich lange, farblose Nadeln des *Ammoniumsalzes*  $C_9H_{13}(NH_4)O_6$ , welche zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind und nach einiger Zeit porcellanartig werden. Das neutrale *Ammonium-* und *Kaliumsalz* sind zerfließlich; das saure *Calciumsalz*  $C_9H_{13}CaO_6, 2H_2O$  bildet atlasglänzende, concentrisch vereinigte Nadeln, welche ziemlich leicht löslich sind. Das neutrale *Calciumsalz* ist ein farbloser Gummi; das *Baryumsalz* setzt sich in krystallinischen Häutchen ab; das *Kupfersalz* ist ein blaugrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der beim Kochen der freien Säure mit Kupferacetat sich bildet; alle diese Salze sind wasserfrei. Das *Silbersalz*  $C_9H_{11}Ag_3O_6$  besteht aus einem schweren weissen, in Wasser ziemlich löslichen Niederschlage. — Eine mit *Oxycamphoronsäure* (4)  $C_9H_{13}O_6$  isomere Säure wird erhalten, wenn man Hydrooxycamphoronsäure mit Brom (1 Mol.) auf 120 bis 125° erhitzt; diese gut krystallisirende Verbindung schmilzt bei 226°. — In den Mutterlaugen der Hydrooxycamphoronsäure findet sich noch eine *Säure*, die sich beim Eindampfen in krümeligen, aus feinen Nadeln bestehenden Krusten absetzt, bei 145° schmilzt, destillirbar ist und die Formel  $C_7H_{10}O_6$  oder  $C_7H_{12}O_6$  besitzt. — Erhitzt man das Filtrat von dem Kupfersalze, welches diese Säure und die Hydrooxycamphoronsäure enthielt (5), zum Kochen, so scheidet sich ein sandiger blau-

(1) JB. f. 1871, 648; f. 1878, 681, 688. — (2) JB. f. 1871, 644. — (3) JB. f. 1871, 589; f. 1877, 641. — (4) JB. f. 1871, 647. — (5) JB. f. 1871, 644; f. 1874, 589.



grüner Niederschlag aus, der beim Abkühlen sich wieder löst; die aus ihm dargestellte Säure besteht aus einem nach und nach zu federartigen Krystallen erstarrenden Syrup. Das entsprechende *Baryumsalz* hat die Formel  $(C_9H_{11}O_7)_2Ba + 6H_2O$ ; es ist leicht löslich; dem oben erwähnten *Kupfersalz* kommt die Formel  $(C_9H_{11}O_7)_2Cu + 6CuO$  zu. Aus dem Filtrat dieses Salzes fällt auf Zusatz\* von Bleiacetat das im Ueberschuß des Fällungsmittels lösliche *Bleisalz* einer neuen Säure, welche einen gelblichen Syrup bildet und deren andere Salze leicht löslich sind. — Die bei der Oxydation von Campher entweichenden Gase enthalten neben viel Kohlensäure geringe Mengen von Cyanwasserstoff. — *Dinitroheptylsäure* verpufft bei raschem Erhitzen; kleine Mengen derselben lassen bei vorsichtigem Erhitzen sich unzersetzt destilliren. Das *Kupfersalz* dieser Säure ist ein bläulicher Niederschlag, der im Ueberschuß von Kupferacetat sich löst. Die freie Säure giebt weder mit Kupfer- noch mit Bleisalzen Niederschläge; aus ihren neutralen Lösungen läßt sich jedoch ein *Bleisalz* erhalten, welches aus Wasser in sechsseitigen Blättchen krystallisirt. Durch Kochen der Säure mit Barytwasser entsteht ein lösliches *Baryumsalz*  $(C_9H_9N_2O_6)_2Ba + 3H_2O$ , welches in langen concentrischen Nadeln krystallisirt. — *Mononitroheptylsäure* (1) krystallisirt nach v. Zepharovich in monoklinen, vierseitigen, domatisch zugespitzten Säulchen. [Beobachtete Formen:  $\infty P\infty = a$ ,  $\infty P\infty = b$ ,  $P\infty = q$ ;  $b : c = 1 : 0,6115$ ; Winkel:  $ac = 83^\circ 30'$ ;  $q(011) : q(011) = 62^\circ 34'$ ;  $q(011) : a(100) = 84^\circ 27'$ . Bei der Dinitroheptylsäure sind die entsprechenden Winkel  $59^\circ 14'$  und  $73^\circ 18'$ .] Die unverändert destillirbare Mononitrosäure schmilzt nach öfterem Umkrystallisiren bei  $111,5^\circ$ ; wird die Säure in wenig Kali gelöst und nun Kaliumnitrit und Schwefelsäure zugefügt, so färbt sich die Lösung blau; die färbende Substanz läßt sich mit Aether ausschütteln. Kocht man die Säure mit überschüssigem Aetsbaryt, so erhält man feine Nadeln eines *Baryumsalzes*  $C_9H_9BaNO_6$ , welche

(1) JB. f. 1878, 590.

bei 120° oder beim Erwärmen mit Schwefelsäure heftig verpuffen. — Durch Natriumamalgam wird *Dinitroheptylsäure* in kalischer Lösung unter Ammoniakentwicklung heftig angegriffen; beim Ansäuern der Flüssigkeit mit Schwefelsäure färbt sich dieselbe intensiv blau; durch Aether läßt sich ihr neben unveränderter Säure ein stickstoffreies Oel entziehen. Durch Zinn und Salzsäure entsteht aus Dinitroheptylsäure nach folgender Gleichung:  $C_8H_{10}N_2O_6 + 5H_2 = C_8H_{10}O + NH_3 + NH_3O + CO_2 + 2H_2O$  Kohlensäure, Ammoniak, *Hydroxylamin* und *Methylisopropylketon* (1). Aehnlich verläuft die Reaction bei Anwendung von Zink und Schwefelsäure. Kocht man die Dinitrosäure mit concentrirter Kalilauge, so bilden sich Kohlensäure und salpetrige Säure; schmilzt man sie mit Aetzkali, so entsteht außerdem noch Essigsäure. Erhitzt man dagegen 20 Stunden hindurch die Dinitrosäure mit Kalilauge vom spec. Gewicht 1,2 auf 90°, so bilden sich Methylisopropylketon, Kohlensäure, salpetrige Säure, Essigsäure, ein harziger Körper und Mononitroheptylsäure. Ganz ähnlich wie Kalihydrat wirkt auch Barythydrat. — Durch *Brom* wird Dinitroheptylsäure selbst bei 150° und auch bei Gegenwart von Wasser nicht angegriffen. — *Mononitroheptylsäure* wird von Zinn und Salzsäure wesentlich nach folgender Gleichung reducirt:



von Barythydrat wird dieselbe nur schwer angegriffen; es entsteht neben geringen Mengen Baryumcarbonat das *basische Baryumsalz*  $C_8H_9NO_4Ba$  der Mononitroheptylsäure. — Kachler vermuthet, daß den besprochenen Nitrosäuren die folgenden Constitutionsformeln zukommen:



A. Haller (2) erhielt *Jodecampher*  $C_{10}H_{15}JO$ , als Er Jod oder Jodcyan auf Natriumcampher einwirken liefs, der in Benzol

(1) JB. f. 1835, 308; f. 1867, 395; f. 1874, 581. — (2) Compt. rend. 87, 695.

gelöst war. Die Substanz besteht aus harten, weissen, anscheinend klinorhombischen Krystallen, welche bei 48 bis 44° schmelzen und in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol löslich sind. Sie zersetzt sich gegen 150°; bei 100° verdampft sie ohne Zersetzung; nach dem Schmelzen wird sie bei 28 bis 29° wieder fest.— *Cyancampher*  $C_{10}H_{18}CNO$  wurde auf folgende Weise dargestellt (1). 1 Thl. Campher löst man in 1 Thl. siedenden Toluols, trägt 0,08 Thl. Natrium ein und leitet dann durch die erkaltende Flüssigkeit einen Strom trocknen Cyangases, bis die Farbe der Lösung in das Rothe spielt. Die Flüssigkeit wird nun mehrmals mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen, bis diese Waschwasser durch Essigsäure nicht mehr getrübt werden. Aus den vereinigten wässerigen resp. alkalischen Lösungen scheidet sich auf Zusatz einer Säure die neue Verbindung als weisser Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird. Cyancampher krystallisirt in grossen rechtwinkeligen zugespitzten Prismen, die sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und in Kali- sowie Natronlauge lösen. Aus letzteren Lösungen lässt sich das Cyanid durch Aether ausschütteln; es schmilzt bei 127 bis 128°, indem es sich zum Theil verflüchtigt; bei 256° siedet es unter Zersetzung. In Schwefelkohlenstoff gelöst mit *Brom* behandelt, entsteht aus dem Cyancampher *Bromcyancampher*  $C_{10}H_{14}BrCNO$ , welcher in glänzenden Krystallen erhalten wird, die sich an der Luft schnell trüben und die in Aether, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich sind. — Durch Kochen mit Kalilauge wird Cyancampher in eine zweibasische Säure  $C_{11}H_{18}O_4$  übergeführt, die aus Aether in kleinen Warzen krystallisirt, in Wasser fast unlöslich ist und welche Haller *Hydroxycamphocarbonsäure* nennt (2); das weisse unlösliche *Bleisalz* besitzt die Formel  $C_{11}H_{16}PbO_4$ ; das *Kupfersalz* sieht wasserhaltig grün, wasserfrei (bei 115° getrocknet) blau aus; die *Salze* von *Calcium* und *Baryum* lösen sich in heissem Wasser schwerer

(1) Compt. rend. 67, 848. — (2) Compt. rend. 67, 939.

wie in kaltem; ebenso das *Zinksalz*, welches aus mikroskopischen Nadeln besteht.

Nach O. Zeidler (1) erhält man unter Temperaturerniedrigung eine wasserhelle dicke Flüssigkeit von *Campherchloralhydrat*, wenn man 1 Mol. *Campher* mit 1 Mol. *Chloralhydrat* zusammenreibt. Mit Aether, Alkohol und Chloroform ist diese Flüssigkeit mischbar, durch Wasser und bei der Destillation wird sie in ihre Componenten zerlegt; selbst bei  $-20^{\circ}$  wird sie nicht fest. Ihr spec. Gewicht beträgt 1,2512, ihr specifisches Drehungsvermögen  $-(\alpha)_D = 33^{\circ}45'$ . Tiefer gehende Zersetzung findet statt, wenn diese Verbindung auf  $150^{\circ}$  im geschlossenen Rohr oder mit alkoholischem Kali erhitzt wird. — Ähnliche Verbindungen aus *Campher* einerseits und *Benzaldehyd*, *Metaldehyd*, *Chloral*, *Butylchloralhydrat* andererseits zu erhalten gelang nicht. Dagegen vereinigen sich *Campher* und *Chloralalkoholat* zu einer Flüssigkeit, *Campherchloralalkoholat*, die bei  $-20^{\circ}$  nicht fest wird, das spec. Gewicht 1,1777 und das spec. Drehungsvermögen  $-(\alpha)_D = 86,9$  besitzt. In verschiedenen Zeiten nach ihrer Darstellung ist ihre Zusammensetzung eine wechselnde.

F. Spitzer (2) erhielt ein bei 155 bis  $155^{\circ},5$  unter geringer Zersetzung schmelzendes *Campherdichlorid*  $C_{10}H_{16}Cl_2$ , als er *Campher* (1 Mol.) in kleinen Portionen in gut gekühltes Phosphorpentachlorid ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) eintrug und das ölig gewordene Gemenge nach 14 Tagen mit Wasser versetzte. Aus Alkohol-Aether umkrystallisirt bildet es weiße federartige Nadeln; aus Aether kann es in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. In feuchtem Zustand zersetzt sich das Dichlorid leicht unter Salzsäureabgabe; man trocknet es zweckmäßig in ätherischer Lösung. Eine Lösung von 0,9279 spec. Gewicht in Essigäther, welche in 1 g 0,2234 g Chlorid enthält, dreht in 200,7 mm starker Schicht die Polarisationsebene um  $7^{\circ}4'$  nach links. Aus diesem Chloride

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **76**, 258; vgl. Saunders, JB. f. 1876; 504. — (2) Ber. 1878, 363, 1818.

wurde durch Behandlung desselben mit Natrium (1) ein Camphen  $C_{10}H_{16}$  erhalten (2).

J. Kachler (3) untersuchte eingehend das *Borneol* und mehrere Derivate desselben. Die Angaben von Pelouze (4) fand Er, die von Descloizeaux (5), fand v. Zepharovich bestätigt. Durch Sublimation gereinigt bildet das Borneol dendritische sechseckige Blättchen, deren Drehungsvermögen (die Substanz wurde in Essigäther gelöst)  $[\alpha]_D = + 32.7'$  beträgt, was mit Biot's (6) Beobachtungen, nicht aber mit denen von Montgolfier (7) übereinstimmt. Der Campher, welcher durch Salpetersäure aus Borneol erhalten wird, ist allen seinen Eigenschaften nach und auch bezüglich seiner Oxydationsproducte vollkommen mit dem gewöhnlichen Campher identisch; die Angabe Riban's (8), Camphersäure aus Borneol schmelze bei  $187^\circ$ , beruht wohl auf einem Irrthum. Durch Eintragen von Borneol in gut gekühltes Phosphorpentachlorid, oder durch Erhitzen von Borneol mit rauchender Salzsäure auf  $100^\circ$  bildet sich *Borneolchlorid*  $C_{10}H_{17}Cl$ , welches bei  $157^\circ$  schmilzt und bei wenig höherer Temperatur sich zersetzt; im Zustande theilweiser Zersetzung schmilzt es schon gegen  $147^\circ$ . Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, ist an der Luft flüchtig und krystallisirt aus Aether in salmiakähnlichen Krystallen. Schon beim Stehen über Schwefelsäure giebt es Salzsäure ab unter Bildung eines gelben Oeles; mit der 40fachen Menge Wasser, zweckmäßig unter Zusatz von Magnesia, auf 90 bis  $95^\circ$  erhitzt spaltet es sich glatt in Salzsäure, Borneocamphen und hochsiedende sauerstoffhaltige Substanzen. *Borneocamphen* schmilzt bei  $51^\circ$ , siedet bei 161 bis  $163^\circ$ , verflüchtigt sich an der Luft sehr rasch, ist in Wasser unlöslich und lenkt die Polarisationssebene im geschmolzenen Zustand bei  $85^\circ$  und 100,8 mm Rohrlänge um  $+ 20^\circ$  ab.

(1) JB. f. 1877, 379. — (2) Dieser JB. S. 687. Als Nebenproduct entsteht ein über  $240^\circ$  siedender syrupöser Körper. — (3) Wien. Acad. Ber. (3. Abth.) 78, Juliheft; vgl. auch Ber. 1878, 460; hier ist der Schmelzpunkt des Borneolchlorids unrichtig angegeben. — (4) Ann. Chem. Pharm. 40, 326; Compt. rend. 11, 365. — (5) JB. f. 1870, 189. — (6) Compt. rend. 11, 374. — (7) JB. f. 1877, 687. — (8) JB. f. 1875, 394.

-- Destillirt man Borneolchlorid für sich oder mit starken Basen, so entstehen neben geringen Mengen von Camphen hauptsächlich flüssige Kohlenwasserstoffe. — *Borneolbromid*  $C_{10}H_{17}Br$  schmilzt bei 74 bis 75° und ist dem Chlorid sehr ähnlich; ein *Jedid* ließe sich nicht darstellen. — Bei Darstellung von Borneol nach Baubigny's Methode (1) hält man zweckmäßig die Temperatur auf 118 bis 120° und sättigt das Product vollkommen mit Kohlensäure. Die Eigenschaften dieses künstlichen Borneols und auch die seiner Derivate stimmen, bis auf das optische Verhalten des Borneols und Borneolchlorids, mit denen des natürlichen vollkommen überein (2).

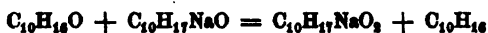
J. de Montgolfier (3) hat in umfangreicher Abhandlung über das schon früher Mitgetheilte (4) ausführlich berichtet. — Um *Camphinsäure* (5) zu reinigen, löst man dieselbe in Schwefelkohlenstoff, destillirt das Lösungsmittel ab und reinigt die rückbleibende Säure durch mehrmaliges Ueberführen in das Kaliumsalz, aus dessen Lösung beim Stehen sich noch flüssige Verunreinigungen abscheiden. Aus heißem Wasser scheidet sich die Säure in zusammenballenden Flocken aus; sie löst sich bei 19° in 600 Thl. Wassers; die Lösungen röthen Lackmus. Camphinsäure wird erst bei längerem Stehen über Schwefelsäure fest; sie zersetzt sich bei 250° in Wasser, Kohle und ölige Producte, die gegen 215 und 260° siedend; die Zusammensetzung der ersteren nähert sich der Formel  $C_{14}H_{24}$ . Das Rotationsvermögen der Säure ist  $[\alpha]_D = +15^{\circ}45'$ . Durch Erhitzen mit Wasser auf 100° zersetzt sich die Säure; bei der Hydrogenisation liefert sie nicht Campholsäure, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben anderen Säuren Camphersäure. Das *Blei-, Zink-, Silber- und Kupfersalz* sind in Wasser fast unlös-

(1) JB. f. 1866, 497. — (2) JB. f. 1872, 472; f. 1875, 894; f. 1877, 687. — (3) Ann. chim. phys. [5] 114, 5 bis 118. — (4) JB. f. 1872, 569; f. 1874, 166; f. 1875, 495; f. 1876, 508, 608; f. 1877, 637, 639, 799. — (5) Vgl. Kachler, JB. f. 1872, 568, nach welchem Camphinsäure ein Gemenge von Campholsäure und harigen Producten ist; ferner Wheeler, JB. f. 1867, 725 und Berthelot, JB. f. 1872, 568.

lich, in Alkohol, Benzol und ähnlichen Substanzen dagegen löslich; ebenso verhalten sich die Salze der Alkalien. Die zwei erst genannten Salze schmelzen schon unter  $100^{\circ}$ . In alkoholischer Lösung verwandelt sich das neutrale Kupfersalz allmählich in ein saures Salz  $2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2)_2\text{Cu}$  und in ein nicht untersuchtes basisches Salz. Die Salze der *Oxycamphinsäure* sind denen der Camphinsäure sehr ähnlich. — Um *Camphinsäure* darzustellen, leitet man 20 bis 25 l trockner Luft langsam durch eine Lösung von 100 g Campher und 12 g Natrium in 300 g hochsiedenden Benzols. Die weitere Verarbeitung geschieht in der schon angegebenen Weise (1). Steigert man die Luftmenge auf 40 bis 50 l und lässt man dieselbe schnell durch die Lösung gehen, so bildet sich vorwiegend *Camphersäure*. — Bei der Oxydation der Camphinsäure durch Kaliumpermanganat bildet sich in geringer Menge eine in Nadeln krystallisirende, bei  $175^{\circ}$  schmelzende Säure. — Die *Phoronsäure*  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$  ist durch ihre Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff von der Camphinsäure, neben welcher sie entsteht, leicht zu trennen; sie krystallisirt aus Alkohol in dicken Tafeln oder Blättern und schmilzt bei 168 bis  $169^{\circ}$ ; sie scheint ohne Zersetzung destillirbar, ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, liefert mit Brom harzige Producte, wird von Salpetersäure heftig angegriffen und giebt *Salze*, die sich in Alkohol, aber nicht in Wasser lösen. Das Drehungsvermögen der Säure ist  $[\alpha]_D = +23^{\circ}$ . Phoronsäure scheint beim Kochen alkalisch-alkoholischer Lösungen von Camphinsäure unter Absorption von Sauerstoff zu entstehen. — Das Drehungsvermögen von *Camphoronsäure* ist  $[\alpha]_D = -18^{\circ}42'$ , dasjenige von *Camphersäureanhydrid* (in Benzol gelöst)  $[\alpha]_D = -7^{\circ}7'$ , das der daraus erhaltenen Camphersäure  $[\alpha]_D = +48^{\circ}12'$ . Camphersäureanhydrid krystallisirt in orthorhombischen Prismen von  $120^{\circ}25'$ . — de Montgolfier untersuchte auch von Neuem (2) die hochsiedenden Producte, welche bei der Einwirkung von Chlorzink auf Campher entstehen; die Behand-

(1) JB. f. 1876, 609. — (2) JB. f. 1869, 458; f. 1867, 700.

lang mit Chlorsink wurde mehrmals wiederholt und schließlich wurden die Oele mit Sodälösung gewaschen und dann so lange mit Natrium erhitzt, bis in denselben nur Spuren von Campher (durch den Polarisationsapparat nachgewiesen) enthalten waren. Alsdann destillirt man bis  $275^{\circ}$  ab und gießt den erkalteten Rückstand in Wasser. Die sich abscheidenden Oele werden durch Filtration von Borneol und Campher getrennt. Die Hauptmenge siedet bei 300 bis  $345^{\circ}$ ; aus ihr läßt sich ein *Kohlenwasserstoff*  $C_{20}H_{38}$  vom Siedepunkt  $335^{\circ}$  isoliren; derselbe ist leichter als Wasser, erstarrt einige Grade unter Null und besitzt einen eigenthümlichen Geruch. — Das bei derselben Reaction entstehende *Lauro*l siedet nach Montgolfier bei  $195^{\circ}$  und besitzt die Formel  $C_{10}H_{14}$ , ist also isomer mit Cymol [Fittig(1) gab dieser Substanz die Formel  $C_{11}H_{16}$ ]. Durch rauchende Schwefelsäure (2 Thl.) läßt sich aus ihm eine *Lauro*lsulfosäure erhalten, deren *Barum*salz  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 4H_2O$  blumenkohlartige Krystalle bildet und bei gewöhnlicher Temperatur sich in 39,86 Thl. Wasser löst. — *Dibromlauro*l  $C_{10}H_{13}Br_2$  krystallisirt in weißen, seideglänzenden, voluminösen Nadeln, welche bei  $201^{\circ}$  schmelzen. Diese Verbindung wird auch aus den bei 177 bis  $190^{\circ}$  siedenden Kohlenwasserstoffen erhalten; das von Fittig beschriebene Bromid  $C_{20}H_{31}Br_2$  entstand niemals, wohl aber flüssige *Bromcymole*. Wahrscheinlich ist das von de Montgolfier beschriebene Product identisch mit dem durch Jannasch. (2) dargestellten *Dibromtetramethylbenzol*. — Neben Benzol und Toluol bildet sich bei Einwirkung von Chlorsink auf Campher wohl auch *Heptylen* und ferner *Methan*. — Durch Erhitzen von *Natriumcampher* auf  $280^{\circ}$ , vorzüglich bei Anwesenheit überschüssigen Camphers, bildet sich *Campholsäure*  $C_{20}H_{30}O_4$ , welche in ganz reinem Zustande bei 105 bis  $106^{\circ}$  schmilzt, bei  $253$  bis  $255^{\circ}$  siedet und das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +49^{\circ}8'$  besitzt. Die Reaction scheint nach der Gleichung:



(1) JB. f. 1867, 701. — (2) JB. f. 1875, 889.



zu verlaufen (1). Auch durch 24 stündiges Erhitzen von *Campher* mit *Natronkalk* auf  $300^{\circ}$  erhält man Campholensäure, welche in klinorhombischen Prismen krystallisiert und zwar ist die Methode bequemer und weniger gefährlich als die von Delalande (2). — Das Oel, welches bei Einwirkung *alkoholischen Kalk's* auf *Campher* sich bildet, siedet von  $160$  bis  $300^{\circ}$  und enthält neben Campher eine Substanz  $C_{15}H_{24}O$ , welche bei  $238$  bis  $240^{\circ}$  (corr.) übergeht. — Um *Dibromcampher* darzustellen, erhitzt man 1 Mol. Campher und 2 Mol. Brom auf  $100^{\circ}$ . *Monobromcampher* krystallisiert nach Friedel in klinorhombischen Prismen (3). — Betreffs der *Isomerieverhältnisse* der *Borneole* und *Campher* kommt de Montgolfier zu folgenden Schlüssen: 1) Bei der Hydrogenisation des Camphers bilden sich zwei Borneole in gleichen Quantitäten. 2) Diese Borneole haben gleich großes, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen; beide geben bei Oxydation den ursprünglichen Campher; das eine von ihnen ist ziemlich beständig, aus dem anderen läßt sich entweder ein inactives, oder ein actives Borneol erhalten, letzteres mit entgegengesetztem Drehungsvermögen, oder endlich ein Camphen. 3) Diese Umlagerungen werden durch Wärme allein oder durch chemische Prozesse veranlaßt (3). Am besten in dieser Beziehung wirken starke Säuren bei hoher Temperatur. 4) Es lassen sich in optischer Beziehung neun isomere Borneole unterscheiden, einem beständigen rechtsdrehenden Borneol entspricht ein unbeständiges linksdrehendes und umgekehrt (wegen dieser Verhältnisse muß auf die Abhandlung verwiesen werden). 5) Die Stabilität des Drehungsvermögens hängt ab von der chemischen Stabilität.

G. Goldschmiedt (4) giebt dem *Idrialin* (5) die Formel  $C_{40}H_{72}O$ ; es siedet erst über  $440^{\circ}$ ; in indifferentem Gasstrom läßt es sich fast unersetzt destilliren. Versetzt man die kochende Eisessiglösung von Idrialin mit Brom so lange noch Entfärbung

(1) Vgl. Malin, JB. f. 1867, 724 und Kachler, JB. f. 1872, 472. —

(2) Ann. chim. phys. [8] II, 000. — (3) JB. f. 1877, 495. — (4) Ber. 1878, 1578. — (5) Ann. Chem. Pharm. 55, 100.

stattfindet, so erhält man *Hexabromidrialin*  $C_{40}H_{12}Br_6O$ ; eine Verbindung  $C_{40}H_{12}Br_6O$  bildet sich, wenn wässriges Brom auf Idrialin wirkt. — Wird Idrialin, in Eisessig gelöst, mit Chromsäure oxydirt, so entsteht neben einem rothen harzigen Körper eine Substanz, welche mikroskopische Krystalle bildet und die Zusammensetzung  $C_{40}H_{20}O_8$  besitzt. Dieselbe löst sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe, giebt, mit Zinkstaub erhitzt, Idrialin und bei trockner Destillation im Wasserstoffstrom wahrscheinlich *Stearinsäure* und eine nicht destillirende spröde glänzend-schwarze Masse. — Einmal wurde bei der Oxydation von Idrialin eine Verbindung  $C_{40}H_{20}O_8$  erhalten, welche in concentrirter Schwefelsäure sich mit smaragdgrüner Farbe löste.

#### Chinone.

Zur *Darstellung* von *Chinon* schreibt R. Nietzky (1) vor, in ein Gemenge von Anilin (1 Thl.), Schwefelsäure (8 Thl.) und Wasser (30 Thl.) unter Vermeidung von Erwärmung gepulvertes Kaliumdichromat ( $3\frac{1}{2}$  Thl.) nach und nach einzutragen. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit gestanden hat und schließlich auf  $35^\circ$  erwärmt worden ist, schüttelt man das Chinon mit Aether aus. Um *Hydrochinon* darzustellen wendet man nur  $2\frac{1}{2}$  Thl. Chromat an und unterbricht die Oxydation durch Einleiten von schwefliger Säure. — Das so erhaltene Chinon ist durch Spuren von *Chinhydron* verunreinigt. — Auf analoge Weise läßt sich auch *Toluchinon* darstellen.

W. Thörner (2) gewann ein *Dioxychinon* der Formel  $C_{11}H_8O_2(OH)_2$  aus getrocknetem und zerriebnem *Agaricus atroamentosus* durch Ausziehen desselben mit Aether. Zur Reinigung werden die nach dem Verdunsten des Aethers erhaltenen Krystalle in heißem Alkali gelöst; die Unreinigkeiten

(1) Ber. 1878, 1103; vgl. JB. f. 1877, 647. — (2) Ber. 1878, 583.

entfernt man durch Ausschütteln der Lösung mit Aether. Durch Säuren wird das Chinon aus der alkalischen Lösung ausgeschieden; nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen krystallisirt man das Chinon aus Alkohol oder besser aus Essig um; so erhalten stellt es dunkelbraune metallisch glänzende Blättchen dar, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen und welche in Wasser, Aether, Ligroin, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Die Verbindung schmilzt unter Verkohlung oberhalb der Thermometergrenze; sie sublimirt sehr schwer in mikroskopischen gelben Tafeln. Auf Zusatz von Alkali, am besten von Ammoniak, zur alkoholischen Lösung der Substanz färbt sich dieselbe violett, blau, grün oder gelb; beim Verdunsten der violetten, wenig Alkali enthaltenden Lösung bilden sich kleine grüne Nadeln. Saures schweflige Kali wirkt nur schwer auf dieses Chinon, durch Kochen seiner alkalischen Lösung mit Zinkstaub wird es reducirt; an der Luft färbt sich die farblos gewordene Lösung wieder gelbgrün. Bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid, oder beim Erhitzen mit demselben auf 140 bis 150° im zugeschmolzenen Rohr bildet sich eine Acetylverbindung  $C_{11}H_6O_5 \cdot (OC_2H_5O)_2$ , welche in kleinen rothgelben Tafeln krystallisirt und die bei 288 bis 240° in eine braune amorphe Masse sich verwandelt. — Aus *Ag. bulbosus* und *Ag. integer* wurden krystallisirende Chlorhydrate und Chloroplatinate basischer Körper erhalten.

Th. Diehl und V. Merz (1) erhielten durch Erhitzen von *Amidodimidoresorcin* ein *Trioxychinon*. — Beim Nitriren von *Diacetylresorcin* wurde neben Styphninsäure ein, farblose Krystalle bildender Körper erhalten.

A. Baeyer und C. Schraube (2) erhielten *Diphenyl-tetrabromchinon* (*Bromrososchinon*)  $C_{12}H_4Br_4O_2$ , indem Sie amorphes *Phenoltetrabromphthalin* (3) (5 Thl.) in concentrirter Schwefelsäure (250 Thl.) lösten, hierzu eine Lösung von Salpeter (5 Thl.) in Schwefelsäure (50 Thl.) setzten und das Gemisch unter Ab-

(1) Ber. 1878, 1229. — (2) Ber. 1878, 1861. — (3) JB. f. 1876, 433.

kühlung und Umschütteln  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen lassen. Durch Zusatz von Wasser wird Bromrosochinon ausgeschieden; es wird zur Reinigung mit Alkoholchloroform ausgekocht, wodurch es auch krystallinisch wird. Es ist in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich; im auffallenden Lichte erscheint es stahlblau, im durchfallenden roth. In den üblichen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich. — *Bromrosohydrochinon*  $C_{12}H_8Br_4O_2$  schmilzt bei  $264^\circ$ , sublimirt bei hoher Temperatur unter geringer Zersetzung, löst sich in Alkalien und wird durch Salpetersäure in das Bromrosochinon zurückverwandelt.

J. Stenhouse und Ch. Groves (1) setzten Ihre Untersuchungen über  $\beta$ -Naphtochinon fort (2). Zu seiner Darstellung empfehlen Sie folgende Mengenverhältnisse anzuwenden: 2 Thl. *Nitroso- $\beta$ -naphtol*, 6 Thl. gesättigte wässerige schweflige Säure, 6 Thl. verdünnte Schwefelsäure, 3 Thl. Kaliumdichromat. — Trägt man 10 Thl. Naphtochinon in 60 Volumthl. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 ein und erwärmt kurze Zeit bis  $100^\circ$ , so scheidet sich beim Erkalten *Nitro- $\beta$ -Naphtochinon* aus, welches anfangs aus Benzol, dann aus Eisessig umkrystallisirt wird. Es schmilzt bei  $158^\circ$  und bildet rothe Krystalle, die sich in Petroleumäther nicht, in Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol und Alkohol nur wenig lösen. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle unter Zersetzung; auch in alkoholischer und wässriger Lösung ist der Körper nicht beständig. — Wird  $\beta$ -Naphtochinon mit Mineralsäuren erhitzt oder mit ihnen längere Zeit in Berührung gelassen, so verwandelt es sich in *Dinaphtyldichinhydrin*, einen röthlich- oder blauschwarzen Körper, der nur von Eisessig und von concentrirter Schwefelsäure, von letzterer mit grüner Farbe, in gröfserer Menge aufgenommen wird. Giefst man die heifse essigsaure Lösung des Chinhydrins in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45, so scheidet sich *Dinaphtyldichinon*  $C_{10}H_6O_2$  in glänzenden orangefarbenen Prismen ab; fügt man jedoch die

(1) Ann. Chem. 1884, 202; Chem. News 37, 270; Chem. Soc. J. 33, 415. — (2) JB. f. 1877, 579.

Salpetersäure zu der essigsauren Lösung, so fällt ein schmutziggelber Niederschlag. Dinaphtyldichinon löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur wenig; aus heisser Salpetersäure löst es sich umkrystallisiren. — Durch Reduction des Dichinon oder Dichinhydron bildet sich *Dinaphtyldichinol* (*Dinaphtyldihydrochinon*)  $C_{20}H_{14}O_4$ , welches aus Eisessig unter Zusatz von schwefliger Säure in schnell sich dunkel färbenden Nadeln vom Schmelzpunkt 176 bis 178° erhalten wird. — Aus Naphtochinon wird sein gleiches Gewicht an Dichinhydron erhalten; aus letzterem bildet sich das Dichinon nach folgender Gleichung:



Auch aus *Benzochinon* und  $\alpha$ -*Naphtochinon* entstehen *Dichinone* und *Dichinole*.

Th. Diehl und V. Merz (1) erhielten *Dibromnaphtochinon*  $C_{10}H_4O_2Br_2$  durch Erhitzen von 1 Th.  $\alpha$ -*Naphtol*, 2 Thl. Jod, 7 Thl. Brom und vielem Wasser am Rückflusskühler. Die dabei entstehende braune Masse giebt an heissen Alkohol oder Eisessig das Bromid ab, welches sich beim Erkalten in orangefarbenen oder braunen körnigen Bildungen abscheidet. Es löst sich in Wasser, Benzol und Aether nur sehr wenig. 102 Thl. 98 procentigen Alkohols lösen bei 13° 1 Thl. Chinon. Beim Erhitzen sublimirt es unter partieller Zersetzung in gelben Nadelchen, welche bei 151,5° schmelzen. Die nicht sublimirte Substanz schmilzt nie höher als bei 149,5°. Zur Darstellung des Chinons kann an Stelle von  $\alpha$ -*Naphtol* auch *Dinitronaphtol* benutzt werden. Von heisser Natron- oder Sodalösung wird das Dibromchinon in *Bromoxynaphtochinon* (*Bromnaphthalinsäure*) übergeführt. Diese Substanz löst sich am bequemsten durch Behandeln von *Naphtalinsäure* (1 Thl.) mit *Brom* ( $1\frac{1}{2}$  Thl.) unter Zusatz von Jod und in Eisessiglösung erhalten. Die Bromnaphthalinsäure krystallisirt in compacten goldgelben Schuppen oder verzweigten Nadelchen. In Wasser, Benzol und Aether ist sie wenig löslich; sie schmilzt bei 196,5°

(1) Ber. 1878, 1064.

und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Ihre *Salze* sind meist schön gefärbt und wenig löslich. Das *Kaliumsalz*  $C_{10}H_4BrO_2K$ ,  $4H_2O$  und das *Ammoniumsalz* bilden leicht lösliche, dunkelrothe, zu Warzen vereinigte Nadeln; das *Baryumsalz*  $(C_{10}H_4BrO_2)_2Ba$  besteht aus verfilzten Nadelchen, die bei  $13^\circ$  in 1464 Thl. Wasser sich lösen; das *Silbersalz*  $C_{10}H_4BrO_2Ag$  ist ein kirschrother, körnig krystallinischer Niederschlag. Die Salze der schweren Metalle sind rothe oder orangefarbene Niederschläge. Beim Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure wird Bromnaphthalinsäure in Phtalsäure verwandelt. — Beim Behandeln von *Di-amidonaphtol* mit wässrigem Brom entstehen farblose, bei  $175^\circ$  schmelzende Schuppen ungefähr der Formel  $C_{10}H_6Br_2O_2$  und außer diesen stickstoffhaltige Substanzen. Die Bromirung von Naphthalinsäure in heißem Eisessig führt nur zu Monobromnaphthalinsäure; bei Gegenwart von Bromaluminium dagegen verläuft die Reaction viel complicirter. Versuche, aus Bromnaphthalinsäure durch Aetzkali, Baryhydrat, Kaliumacetat u. s. w. ein *Dioxy-naphtochinon* zu erhalten, blieben resultatlos.

Th. Diehl (1) beschreibt im Anschluß an die S. 424 erwähnten Anthracenderivate einige *Anthrachinonderivate*. I. *Chlorderivate*: *Dichloranthrachinon* (2) wird zweckmäßig mittelst Antimonpentachlorid in äquivalenter Menge aus Anthrachinon (im verschlossenen Rohr auf dem Wasserbade) gewonnen und durch Auskochen der Rohmasse mit Salzsäure sowie Umkrystallisiren des Rückstandes aus Benzolalkohol gereinigt. — *Trichloranthrachinon*  $C_{14}H_5Cl_3O_2$  entsteht analog der vorigen Verbindung bei  $180^\circ$  und wird auch gleich dieser gereinigt. Es bildet gelbe, unter Zersetzung sublimirbare, zwischen  $284$  und  $290^\circ$  schmelzende Nadeln, welche in Eisessig, Chloroform und Toluol sowie wenig in siedendem Benzol löslich sind. — *Tetrachloranthrachinon*  $C_{14}H_4Cl_4O_2$  stellt man aus dem Dichlorderivat durch längeres Erhitzen im Rohr mit dem sechsfachen seines Gewichts Antimonpentachlorid bei  $200$  bis  $220^\circ$  dar (3).

(1) Ber. 1878, 179. — (2) JB. f. 1869, 888, 494. — (3) Vgl. diesen JB. S. 424.

Durch Ausziehen des Rohproducts mit heißem Eisessig und fractionirte Krystallisation wird es zunächst vom anhaftenden Trichloranthrachinon getrennt und sodann sublimirt. Es bildet bei 320 bis 330° unzersetzt schmelzende, in Chloroform, Toluol, Schwefelkohlenstoff und siedendem Eisessig leicht lösliche gelbe Nadeln, welche weder von heißem alkoholischem Kali, noch concentrirter Schwefelsäure angegriffen werden. — *Pentachloranthrachinon*  $C_{14}H_2Cl_5O_2$  kann aus Dichloranthrachinon durch Erhitzen mit 7 bis 8 Thl. Antimonpentachlorid auf 250° erhalten und mittelst Ausziehen mit Eisessig und späterer Sublimation aus dem mit Salzsäure ausgekochten Röhreninhalt gereinigt werden. Es ist ein ohne vorher zu schmelzen sublimirbarer, in Nitrobenzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform merklich löslicher Körper. Derselbe bildet sich übrigens leichter durch Oxydation des Heptachloranthracens (1). II. *Bromderivate*: *Dibromanthrachinon* (2) entsteht am besten mittelst jodhaltigen Broms ( $1\frac{1}{2}$  bis 2 Thl.); es schmilzt bei 236,5°. — *Tribromanthrachinon*  $C_{14}H_2Br_3O_2$  bildet sich analog der vorigen Verbindung bei 250°, beziehungsweise aus Anthrachinon bei 275°. Man kocht zur Reinigung mit Natronlauge aus und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um. Der Körper zeigt schwach gelbe, bei 186° schmelzende, in höherer Temperatur sublimirende Nadeln, die in Toluol, Nitrobenzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin leicht löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich ohne Zersetzung; wird er mit Brom auf 320° erhitzt, so geht er in *Tetrabromanthrachinon*  $C_{14}H_2Br_4O_2$  über, welches letztere gleich den vorhergehenden Körpern gereinigt wird. Leichter bildet sich dieses durch Oxydation des Hexabromanthracens (3); es ist eine in Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol leicht lösliche, in gelben Schuppen krystallisirende Substanz, welche bei 295 bis 300° schmilzt. — *Pentabromanthrachinon*  $C_{14}H_2Br_5O_2$  erhält man endlich aus Anthrachinon oder den beschriebenen Bromderivaten mittelst Brom-

(1) Dieser JB. S. 425. — (2) JB. f. 1869, 498. — (3) Dieser JB. S. 428.

jod bei 350°, oder besser aus Heptabromanthracen (1) durch zwölfstündiges Erhitzen mit Chromsäuremischung. Die Verbindung ist in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin leicht, in siedendem Toluol wenig löslich und zeigt gelbe, ohne vorher zu schmelzen sublimierbare Nadeln. — Höhere Halogensubstitutionsproducte des Anthrachinons darzustellen gelang nicht.

A. Rosenstiehl hat Seine Arbeiten über die „*Krappfarbstoffe*“ (2) und über *Anthraflavon* und *Anthrazanthinsäure* (3) ausführlicher veröffentlicht (4). In Bezug auf die letztere Arbeit ist das Folgende nachzutragen. Nach Rosenstiehl sind  $\alpha$ -Oxyanthraflavon und Isopurpurin (5) identisch, ebenso  $\beta$ -Anthraflavon, Anthrazanthinsäure und Anthraflavinsäure und ferner  $\beta$ -Oxyanthraflavon, Oxyanthrazanthin und Flavopurpurin. — Um  $\alpha$ -Oxyanthraflavon darzustellen, erhitzt man rohes Anthraflavon mit 5 Thl. Aetzkali und 10 Thl. Wasser auf 135°, bis die Lösung sich nicht mehr intensiver färbt, extrahirt den durch Säuren abgeschiedenen Farbstoff mit Benzol, in dem sich Spuren eines fremden Körpers lösen, nimmt den Rückstand mit Alkohol auf und fixirt  $\alpha$ -Oxyanthraflavon durch Digestion der Lösung mit teigförmiger basisch-schwefels. Thonerde. In Lösung bleibt hierbei  $\beta$ -Anthraflavon, welches sich nach und nach in Krystallen absetzt. Durch Zersetzen des Thonerdelacks mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren des abgeschiedenen Chinons aus Alkohol wird dasselbe gereinigt. Das mit  $\alpha$ -Oxyanthraflavon identische Isopurpurin wird durch öfteres Behandeln mit sehr großen Mengen siedenden Benzols von Alizarin getrennt. Das *Acetylderivat* dieser auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindung bildet blaßgelbe Schuppen, die bei 220° schmelzen und sodann beim Abkühlen nicht mehr krystallisiren. Als charakteristisch für Isopurpurin resp.  $\alpha$ -Oxyanthraflavon ist zu bezeichnen: 1) die fast absolute Unlöslichkeit in Benzol; 2) die

(1) Dieser JB. S. 425. — (2) Ann. chim. phys. [5] 113, 248. — (3) Ann. chim. phys. [5] 115, 245; Chem. Centr. 1878, 490, 505; Bull. soc. chim. [2] 22, 400, 424. — (4) JB. f. 1875, 1175; f. 1876, 1209; f. 1877, 587, 592. — (5) JB. f. 1874, 488; f. 1876, 468; f. 1877, 586, 598, 594.



Löslichkeit ihrer Verbindungen mit Basen, auch des Barytlacks, in Wasser; 3) die Widerstandsfähigkeit ihrer Färbentiancen gegen oxydirende Agentien; nur der Eisenlack, nicht der Thonerdelack, wird von alkalischem Kaliumferrocyanat entfärbt. Durch reducirende Agentien konnte dem Isopurpurin Sauerstoff nicht entzogen werden; die braunen reducirten Lösungen färben sich an der Luft sehr schnell wieder roth. — Die *Natriumverbindung* des  $\beta$ -*Anthraflavons* (siehe oben) besitzt die Formel  $C_{14}H_6Na_2O_4 \cdot 5H_2O$ ; sie verliert 4 Mol. Wasser bei  $120^\circ$ ; das fünfte Molekül entweicht erst bei  $250^\circ$ . Die *Acetylverbindung* krystallisirt in Prismen und schmilzt bei  $228^\circ$ . Von Alkalien wird der Farbstoff erst bei  $200^\circ$  in  $\beta$ -*Oxyanthraflavon* ( $\beta$ -*Oxyanthrazanthin*) verwandelt. Die Oxyverbindung wird durch den in heißem Wasser fast unlöslichen Barytlack gereinigt; sie besteht aus einem rothen, sehr hoch schmelzenden Krystallpulver, welches in Essigsäure, Alkohol und concentrirter Schwefelsäure löslich, in siedendem Wasser kaum löslich ist. Die rothe alkalische Lösung entfärbt sich an der Luft nach und nach; eine Lösung, welche 10 mg in 50 ccm enthält, zeigt in 8 mm dicker Schicht nur das Roth von A—C, bei abnehmender Schichtdicke erscheinen bei D und zwischen E und F helle Linien resp. Streifen. Die Thonerdebeizen sind roth, die Eisenbeizen grau-violett; dieselben sind gegen siedendes Seifenwasser und gegen Kaliumeisencyanür gleich beständig.

Nach H. v. Perger (1) entstehen bei der Einwirkung von *Ammoniak* auf *Alizarin* nicht weniger wie sechs Körper, von dem Alizarinimid Liebermann's und Troschke's (2) abgesehen, die sich durch ihr Verhalten gegen Ammoniak in zwei Gruppen trennen lassen. In Ammoniak lösen sich *Amidooxyanthrachinon* und *Amidoerythrooxyanthrachinon*, von denen das letztere in kaltem Barytwasser fast unlöslich ist. Die in Ammoniak unlöslichen Körper lösen sich nur zum Theil in Alkohol. Genauer von diesen letzteren Substanzen wurde nur *o-Diamidoanthra-*

(1) J. pr. Chem. [2] 18, 116 bis 192; vgl. JB. f. 1877, 586. — (2) JB. f. 1875, 450.

chinon untersucht. Ferner constatirte v. Perger, das Resultat der erwähnten Reaction hänge nicht von der Dauer der Einwirkung, sondern von der Menge des Ammoniaks ab; die Angaben Liebermann's und Troschke's über das *Amido-oxyanthrachinon* wurden vollständig bestätigt gefunden (1). — Die Ausbeute an *o-Diamidoanthrachinon* ist am besten, wenn 2,3 bis 2,6 Theile Ammoniak auf 1 Thl. Alizarin 5 bis 25 Stunden bei 170 bis 180° einwirken. Dieses Diamin wird am bequemsten durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, oder dadurch, daß man sein leicht zersetzbares Chlorhydrat durch Zufügen concentrirter kalter Salzsäure zu seiner alkoholischen oder ätherischen Lösung darstellt und dieses Salz durch Wasser zersetzt. Das Diamin bildet blaue Flocken oder tiefblaue Nadeln, welche Metallglanz besitzen und in Alkohol, Aether, Eisessig mit blauer, in Kalilauge mit violetter Farbe löslich sind; auf Zusatz von Kalilauge zu der alkoholischen Lösung färbt sich diese roth. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist die Substanz unverändert und zwar mit gelbbrauner Farbe löslich. Bei 130° tritt Zersetzung der Verbindung ein; bei höherer Temperatur verkohlt dieselbe. Durch längeres Kochen mit Wasser, durch Schmelzen mit Kalihydrat oder längeres Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wird dieses *Alizarindiamid* in Alizarin, durch salpetrige Säure wird es in *Erythrooxyanthrachinon* verwandelt, durch Kochen mit Kalilauge oder mit Salzsäure in *Amidoerythrooxyanthrachinon* übergeführt. Alizarindiamid färbt gebeizte Zeuge nicht, dagegen Seide nach längerer Zeit echt graublau. — Dieses Diamid ist isomer mit der von Böttger und Petersen dargestellten Verbindung (2). — *β-Amidoerythrooxyanthrachinon* (*β-Alizarinamid*) (3), am bequemsten aus dem Diamid durch Kalilauge erhalten, bildet ein chromrothes Pulver oder, aus Alkohol krystallisirt, braune Nadeln, die bei 150 bis 153° sublimiren, bei

(1) JB. f. 1876, 509. — (2) JB. f. 1871, 719. Diese Verbindung, *α-Diamidoanthrachinon*, verkohlt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure; beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie Alizarin; hierbei findet wohl eine sogenannte „Umlagerung“ statt. — (3) Vgl. S. 670.

höherer Temperatur zum Theil sich zersetzen. In Wasser ist es unlöslich; in Aether, Eisessig, concentrirter Schwefel- und Salzsäure löst es sich auf; diese Lösungen zeigen gelbbraune oder rothbraune Farbentöne. Die *Salze* dieses Amidooxychinons sind violettblau gefärbt und sind in kaltem Wasser schwer löslich. Beim Schmelzen mit Alkali und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure geht  $\beta$ -Alizarinamid in Alizarin über. Ein bis zwei Stunden mit Essigsäureanhydrid auf  $110^\circ$  erhitzt, liefert es  $\beta$ -Acetamidoerythrooxyanthrachinon  $C_{14}H_6O_2(OH)(NHC_2H_5O)$ , welches aus kleinen braungelben, bei  $242^\circ$  schmelzenden Nadeln besteht; dasselbe löst sich in Alkalien mit violetter Farbe; aus diesen Lösungen wird es durch Säuren in braunen Flocken abgeschieden; beim Kochen ihrer alkalischen Lösungen spaltet sich diese Verbindung unter Wasseraufnahme in ihre Bestandtheile. Aehnlich verhält sich  $\alpha$ -Acetamidooxyanthrachinon, welches aus dem von Liebermann und Troschke dargestellten Amid erhalten wird; es bildet gelbe, musivgoldähnliche Blättchen, löst sich in Alkalien mit braungelber Farbe und schmilzt bei  $170^\circ$ . In Barytwasser löst es sich mit violettrother Farbe; im Vacuum läßt sich das *Baryumsalz* in kleinen violetten Krystallen erhalten; die *Baryumverbindung* dagegen von  $\beta$ -Acetamidooxyanthrachinon ist ein sehr schwer löslicher violettblauer Niederschlag. Aus alkalischen Lösungen wird  $\alpha$ -Acetamidooxyanthrachinon in hochgelben Flocken abgeschieden. — Ueber zwei andere Verbindungen, von denen eine in Ammoniak unlöslich, in Alkohol mit rother Farbe löslich ist, von denen die andere weder in Alkohol, noch in Ammoniak, wohl aber in concentrirter Schwefelsäure sich löst, kann hier um so weniger berichtet werden, als die erste Substanz nach v. Perger eine einheitliche nicht zu sein scheint, die andere nur wenig untersucht ist; der letzteren unlöslichen indifferenten Verbindung kommt vielleicht die Formel  $(C_{14}H_6O_2NH_2)_2NH$  zu; sie wäre demnach *Dianthrachinonamidoimid*. — Beim Schmelzen von *Anthrachinondisulfosäuren* mit Aetzkali gehen die Bildungen von Oxyulfosäure, von *Anthraflavinsäure* und *Flavopurpurin* einander parallel. Selbst wenn bereits große Mengen von Flavo-



die Zusammensetzung der Barytsalze, ferner, daß aus Monoxyanthrachinon *ähnlich* sich verhaltende Oxyulfosäuren darzustellen (siehe unten) nicht gelang, und dann, daß Anthraflavinsäure erst bei 200 bis 220° durch Aetzkali in Flavopurpurin sich verwandelt, während dagegen aus der sogenannten Oxyulfosäure letzteres schon bei 130° sich bildet. Auf andere, diesen Gegenstand betreffende Betrachtungen muß verwiesen werden. — Erhitzt man *Alizarin* mit reiner concentrirter thonerdefreier Schwefelsäure bis auf 120°, so fällt aus der Lösung auf Zusatz von Wasser eine Substanz, die sich in Alkalien mit kirschrother Farbe löst, beim Kochen dieser Lösung und auch schon beim Erhitzen mit Wasser in Alizarin übergeht und welche wahrscheinlich aus einer leicht zersetzlichen *Alizarinsulfosäure* besteht. Wird das Gemenge von Alizarin und Schwefelsäure auf 130 bis 140° erhitzt, so bilden sich vorwiegend *Alizarinpurpursulfosäure* und *Alizarinsulfosäure*. Zu ihrer Trennung wird das mit Wasser versetzte Reactionsproduct von Schwefelsäure befreit, zur Trockne gedampft, mit Wasser aufgenommen und abermals eingedampft. Bei Wiederholung dieser Operation scheidet sich Alizarin aus, welches durch Filtriren und Ausschütteln mit Aether entfernt wird. Schließlich nimmt man die trockne Masse mit Alkohol auf, aus welchem nach längerer Zeit gelbe Alizarinpurpursulfosäure sich absetzt, während die andere Sulfosäure in Lösung bleibt. Die Purpursulfosäure ist in siedendem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in gelben Krystallen. Die wichtigsten Reactionen der beiden Säuren sind folgende :

|                                | <i>Alizarinsulfosäure.</i>                                   | <i>Alizarinpurpursulfosäure.</i>                                             |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| In Wasser                      | leicht mit gelbbrauner Farbe löslich                         | nur in heißem Wasser und mit rein gelber Farbe löslich.                      |
| In Alkohol                     | leicht löslich                                               | schwer löslich.                                                              |
| In concentrirter Schwefelsäure | mit brauner Farbe löslich, durch Wasser daraus nicht fällbar | mit gelbrother Farbe löslich, durch Wasser daraus in gelben Flocken fällbar. |

|                                   | <i>Alizarinsulfosäure.</i>                                                                                                   | <i>Alizarinpurpursulfosäure.</i>                                                          |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| In Aetzkali                       | violette Lösung, beim Kochen unverändert                                                                                     | violette Lösung, beim Kochen blau werdend.                                                |
| In Ammoniak                       | violette Lösung                                                                                                              | purpurne Lösung.                                                                          |
| Mit Barytwasser                   | rothviolette Fällung                                                                                                         | blaue Fällung.                                                                            |
| Mit Baryumchlorid in sauz. Lösung | gelbe Lösung; krystallisirt erst beim Concentriren                                                                           | gelbe, in heißem Wasser schwer lösliche Fällung.                                          |
| Mit Kupfersalzen                  | violette Fällung                                                                                                             | purpurne Fällung.                                                                         |
| Mit schmelzenden Alkalien         | Einwirkung erst über 180°; der entstehende Körper löst sich in Alkalien mit schmutzgröther Farbe; Alizarin bildet sich nicht | die anfangs blaue Schmelze wird bei 180 bis 140° roth, unter Bildung von <i>Purpurn</i> . |

*Monooxyanthrachinonsulfosäure*, durch Erhitzen von rauchender Schwefelsäure und Monooxyanthrachinon auf 120° erhalten, ist in kaltem Wasser nur schwer und mit hellgelber Farbe löslich; das *Natriumsalz* löst sich schwierig in überschüssigem Natronhydrat; die rothbraune ammoniakalische Lösung giebt mit Barythydrat einen rothbraunen, mit Baryumchlorid einen gelben Niederschlag. Beim Schmelzen mit Alkali tritt bei 150° Rothfärbung, bei 190° Zersetzung ein; ein Farbstoff bildet sich hierbei nicht. — *Erythrooxyanthrachinonsulfosäure* ist in Wasser und Alkohol mit gelber, in Aetzkali mit rothgelber Farbe löslich; die gelben oder rothen *Baryumsalze* sind schwer löslich; das gelbbraune *Bleisalz* ist in heißem Wasser löslich. Gegen schmelzende Alkalien verhält sich diese Säure wie die vorige; die Schmelze ist in diesem Fall mehr violett gefärbt. *Amidooxyanthrachinonsulfosäure* bildet ziegelrothe Krystalldrusen, *Amidoerythrooxyanthrachinonsulfosäure* Nadeln mit grünem Metallglanz; ihre Reactionen sind die folgenden :

|                   | $\alpha$ -Amidooxyanthrachinon-<br>sulfosäure : | $\beta$ -Amidoerythroxyanthra-<br>chinonsulfosäure : |
|-------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Wässrige Lösung   | rothbraun                                       | rothbraun.                                           |
| Mit Aetznatron    | violett                                         | purpurn.                                             |
| Mit Aetzbaryt     | violettblaue Fällung                            | rothviolette Fällung.                                |
| Mit Baryumchlorid | rothbraune Fällung                              | violettrothe Fällung.                                |
| Mit Kupferacetat  | rothbraune Fällung                              | violblaue Fällung.                                   |
| Mit Eisenacetat   | ebenso                                          | ebenso.                                              |
| Mit Eisenbeizen   | schwachbraun                                    | gelb.                                                |

Durch salpetrige Säure werden diese Amidoverbindungen, die übrigens erst durch schmelzende Alkalien angegriffen werden, in die oben beschriebenen, aus Monooxyanthrachinon direct erhaltenen Oxysulfonsäuren übergeführt. Die so erhaltene  $\beta$ -Oxysulfosäure liefert beim Schmelzen mit Alkali neben Anthrapurpurin sehr geringe Mengen eines in Aether löslichen Farbstoffs, der von Alkalien mit violettrother Farbe aufgenommen wird. So nach scheinen auch bei der Darstellung der Oxyanthrachinon-sulfosäuren stets je zwei isomere Sulfosäuren zu entstehen : die eine, in größerer Menge vorhanden, wird bei  $180^\circ$  in eine Dioxysulfosäure, bei höherer Temperatur in ein Trioxanthrachinon verwandelt, welches in Alkalien sich mit rothbrauner Farbe löst; die zweite, in kleinerer Menge vorhandene Sulfonsäure wird durch Schmelzen leicht in einen Farbstoff übergeführt.

Th. Diehl (1) stellte durch Erhitzen von *Tribromanthrachinon* (1 Thl.) und *Aetznatron* (2 Thl.) auf 200 bis  $210^\circ$  *Purpurin* dar (2). Die Ausbeute an letzterem war eine sehr gute (3), sie verringerte sich bei Anwendung von Kalihydrat; in diesem Fall verläuft die Reaction schneller und bei niedriger Temperatur und es bildet sich ein *Oxypurpurin*  $C_{14}H_6O_6$ . Die Oxydation des Purpurins durch Kalihydrat beginnt gegen  $210^\circ$  und wird bei  $240^\circ$  rasch vollständig. Durch Ueberführung des aus der Schmelze durch Säuren abgeschiedenen Oxychinons in das Acetylderivat und Verseifen des letzteren wurde reines Oxypurpurin

(1) Ber. 1878, 188. — (2) Vgl. diesen Bericht : Gebromte Anthrachinone S. 656. — (3) Der Ersatz der Bromatome durch Hydroxylgruppen scheint successive zu geschehen.

erhalten, welches bei 290° noch nicht schmilzt, bei höherer Temperatur als brauner Anflug sublimirt, sich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol und in Wasser löst und welches aus Eisessig in kleinen braunrothen Nadeln krystallisirt. Beizen färbt es nur schwach an, in Alkalien löst es sich mit braunrother Farbe; durch zwölfstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 225° bildet sich *Acetyloxyapurpurin*; dasselbe schmilzt über 240°. — Beim Schmelzen von *Tetrabromanthrachinon* (1) mit Aetzkalkien entsteht ein *Trioxanthrachinon*, welches keine färbenden Eigenschaften besitzt. Es löst sich in Alkalien, concentrirter Schwefelsäure und in Eisessig sowie Alkohol mit braunvioletter und braunrother Farbe und krystallisirt aus Eisessig in kleinen verfilzten hellbraunen Nadeln. — *Pentabromanthrachinon* (1) wird durch Aetzkali in complicirter Weise zersetzt.

Nach E. Schunck und H. Römer (2) bilden sich bei Einwirkung von concentrirter *Schwefelsäure* auf *Oxybenzoesäure* (3) drei *Dioxychinone*: *Anthraflavinsäure*, in vorwiegender Menge entstehend, *Metabenzdioxyanthrachinon* (4) und *Anthrarufin*. Die Trennung dieser Substanzen ist eine ziemlich langwierige. Der in Wasser unlösliche, mit heißem Wasser gut ausgewaschene Theil des Rohproducts giebt an Barytwasser, bei wiederholtem Behandeln mit diesem, Anthraflavinsäure und Metabenzdioxyanthrachinon ab. Salzsäure fällt aus den Auszügen eine gelbgrüne Masse, deren heiße alkoholische Lösung mit Bleiacetat einen geringen schwarzen Niederschlag giebt und aus welcher, nach Filtration und Versetzen mit wenig Essigsäure, die beiden Oxychinone sich abscheiden. Heißes Benzol löst von letzteren nur *Metabenzdioxyanthrachinon*. Beim Erhitzen des in Barytwasser unlöslichen Theiles sublimirt *Anthrarufin*, welches durch Behandeln mit Barytwasser und Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt wird. — *Isoanthraflavinsäure* (5) wurde bei dieser Reaction weder mit stärkerer oder schwächerer Säure, noch bei höherer oder

(1) Vgl. diesen Bericht: Gebromte Anthrachinone S. 656. — (2) Ber. 1878, 969, 1176. — (3) Barth und Senhofer, JB. f. 1878, 692. — (4) JB. f. 1877, 592. — (5) Rosenstiehl, JB. f. 1877, 592.



niederer Temperatur erhalten. Ähnlich wie Schwefelsäure wirkt Chlorsink. — *Metabendioxyanthrachinon* schmilzt bei 291 bis 293°, sublimirt unzersetzt und krystallisirt aus Alkohol in gelben wasserfreien Nadeln. In Eisessig, Benzol, Aether, Chloroform und in Alkalien löst es sich mit gelber, in Schwefelsäure mit braungelber Farbe und zwar zeigt die Lösung in letzterer Substanz keine Absorptionsstreifen. In Wasser und Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich. Die Farbe der Lösungen ist bei diesem Chinon eine viel gesättigtere als wie bei Anthra- und Isoanthraflavinsäure in denselben Medien. — Das *Barytsalz* bildet lange glänzendrothe Nadeln, die bei gelindem Erwärmen Krystallwasser verlieren und dann in Wasser fast unlöslich sind. Das *Kalksalz* ist unlöslich; das *Blei-* und das *Kupfersalz* sind in Alkohol löslich. Von Chlorkalk wird das Chinon nicht angegriffen; beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus ihm *Metabendioxyanthrachinondiacetat*  $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$ , welches feine Nadeln bildet, die sich beim Stehen in der Mutterlange zu großen rhombischen Krystallen vereinigen, abfiltrirt dagegen zu einem gelben Pulver zerfallen. Dieses Acetat schmilzt bei 199° unter Zersetzung und es löst sich nicht in kalten Alkalien. Durch heisse Kalilauge wird es in seine Componenten gespalten; das Chinon geht dabei sehr leicht in *Isopurpurin* über (1). — *Anthrarufin* schmilzt bei 280°; es krystallisirt aus Alkohol in gelben, quadratischen, stark irisirenden Tafeln, aus Chloroform in Prismen. In Benzol löst es sich leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff wenig, in Wasser fast nicht. Aus Eisessig wird es in charakteristisch sägeförmigen Krystallen erhalten, die in dünner Schicht das Licht mit gelber, in dicker mit rother Farbe durchlassen. Die Lösung fluorescirt schwach grün. Die Lösungen in concentrirter Schwefelsäure sind kirsch- oder carmoisinroth, zeigen kermesfarbene Fluorescenz und geben neben zwei scharfen Absorptionsstreifen einen schwachen dritten. 1 Thl. Chinon in 1000000 Thl. Schwefelsäure gelöst giebt noch

(1) JB. f. 1876, 462. Isopurpurin = Anthrapurpurin.

eine deutliche Absorption und carmoisinrothe Färbung. Durch Salpetersäure oder salpetrige Säure schlägt die Farbe in Gelb um und die Absorption verschwindet. Bei starkem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird Anthrarufin in ein in Wasser lösliches Product verwandelt. Anthrarufin löst sich mit gelber Farbe in Kalilauge; in Ammoniak und kohlensaurem Natron ist es fast unlöslich; der Barytlack und der Kalklack sind carmoisinroth gefärbt. Alkoholisches Kupferacetat liefert mit dem Chinon einen braunen Niederschlag; von Chlorkalk wird Anthrarufin nicht angegriffen. Das Chinon färbt Thonerde- und Eisenbeizen nicht an; es liefert ein Nitroproduct und seine Lösung in Kalilauge wird beim Kochen mit Zinkstaub in eine grüne, stark fluorescirende verwandelt. — *Anthrarufindiacetat*, durch Erhitzen der Componenten auf 200° erhalten, schmilzt bei 245° unter Zersetzung; es krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie Anthrarufin selbst. — Beim Schmelzen von Kalihydrat und *Anthrarufin* erhält man ein *Purpurin*, welches von den bis jetzt bekannten *verschieden* zu sein scheint. Dasselbe sublimirt in braunrothen Nadeln, die sich in Kalilauge mit indigoblauer, in Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen und welche mit den alkoholischen Acetaten von Blei resp. Kupfer einen blavioletten Niederschlag resp. eine blaue Lösung geben. — Kocht man Anthrarufin mit Kalilauge, so erhält man je nach der Concentration ein braunrothes oder ein indigoblaues Salz. — *Anthrarufin* wurde auch von C. Liebermann und K. Boeck aus Anthracendisulfosäure erhalten (vgl. diesen JB. : Sulfosäuren).

Nach Girard und Pabst (1) wird *Alizarin* in einer Lösung von Schwefelsäure durch Nitrosulfonsäure (Bleikammerkrystalle) in *Nitroalizarin* (*Alizarinorange*) verwandelt.

Nach S. Grawitz (2) lassen sich aus *Alizarinblau* durch Reduction der Nitroverbindung zwei *Amidoderivate* erhalten, von denen eins in Alkali löslich, das andere unlöslich ist.

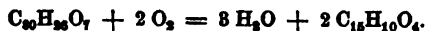
(1) Bull. soc. chim. [2] 30, 581. — (2) Bull. soc. chim. [2] 30, 501.

W. L. Lindsay (1) weist, im Hinblick auf die vermeintlichen therapeutischen Eigenschaften der *Chrysophansäure*, welche aus ihrem Vorkommen in Goapulver (2) hervorgehen, auf die reichlichen Mengen von Chrysophansäure hin, die sich in der *Parmelia (Phycia) parietina* finden. Im Anschluß hieran giebt Er eine, allerdings dem Standpunkte von 1855 angemessene, Uebersicht von dem über Chrysophansäuren Bekannten.

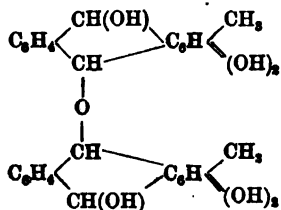
C. Liebermann und P. Seidler (3) haben das *Goa*- oder *Arrarobapulver*, auch *Poh'di Bahia* genannt, untersucht und gefunden, daß die von Attfield (4) und Holmes (5) daraus als Hauptbestandtheil abgeschiedene vermeintliche *Chrysophansäure* nicht Chrysophansäure, sondern eine dieser sehr nahe-stehende Substanz ist, für welche Sie den Namen *Chrysarobin* adoptiren. Das Chrysarobin wurde aus dem Goapulver durch kochendes Benzol ausgezogen, wobei 17,5 Proc. Holzfaser zurtückblieben; der größte Theil schied sich aus dem Benzol als warzigkrystallinisches Pulver ab (etwa  $\frac{2}{3}$  des Goapulvers betragend). Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet das Chrysarobin kleine gelbe Blättchen, die sich nicht in Wasser und Ammoniak und erst in nicht zu verdünnten Alkalien mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz lösen. Seine Zusammensetzung ist  $C_{80}H_{56}O_7$ . Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert es *Methylanthracen*, welches durch mehrere Derivate (*Anthrachinoncarbonsäure*, *Dibrommethylanthracen* (6), *Tetrabrommethylanthracen*, *Dibrommethylanthrachinon*) charakterisirt wurde. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber (Chrysophansäure mit rother) Farbe; mit Kali giebt es eine braune (Chrysophansäure eine blaue) Schmelze. Schüttelt man die gelbe alkalische Chrysarobinlösung mit Luft, so wird sie roth und enthält nun chrysophans. Kali. Die Chrysophansäure entsteht also

(1) Pharm. J. Trans. [8] 7, 709. — (2) Vgl. den folgenden Artikel. — (3) Ber. 1878, 1608. — (4) JB. f. 1875, 848. — (5) Daselbst, 844. — (6) Der Schmelzpunkt desselben lag bei 188 bis 140°, nicht 156° (O. Fischer, JB. f. 1874, 480).

aus dem Chrysarobin durch Oxydation und zwar, wie die directe Bestimmung des aufgenommenen Sauerstoffs ergab, nach der Gleichung :



Man kann sich auf diesem Wege leicht größere Mengen von Chrysophansäure verschaffen. Ebenso liefert das *Acetylchrysarobin*  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$  bei der Behandlung mit Eisessig und Chromsäure *Diacetylchrysophansäure*. Die erstere Verbindung, welche durch Kochen von Chrysarobin mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron am Rückflusskühler dargestellt wurde, bildet gelbliche, bei 228 bis 230° schmelzende Prismen. Diese lösen sich in Alkohol schwer und mit schön blauer Fluorescenz, leichter in Eisessig. Die *Diacetylchrysophansäure*  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ , welche auch direct aus Chrysophansäure nach demselben Verfahren erhalten wurde, bildet hellgelbliche, fast farblose Blättchen, leicht löslich in Eisessig und vom Schmelzpunkt 200°. — Durch Erwärmen mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht wird das Chrysarobin sogleich in Tetranitrochrysophansäure übergeführt. Aus diesen Daten ergibt sich für das Chrysarobin die Constitutionsformel :



wobei die Vertheilung der Methyle und Phenolhydroxyle willkürlich ist. Daß Attfield mit Seiner zuletzt durch alkoholisches Kali gereinigten Substanz die analytischen Zahlen für Chrysophansäure fand, ist nach Vorstehendem leicht verständlich.

Nach W. H. Perkin (1) bildet sich bei Einwirkung von *Ammoniak* auf *Anthrapurpurin* (2) *Anthrapurpuramid* oder

(1) Chem. News 33, 110; Chem. Soc. J. 1878, II, 216; Ber. 1878, 515.  
 — (2) JB. f. 1873, 452.

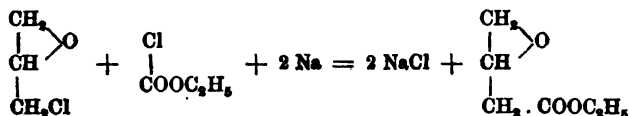
*Amidoalizarin* (1)  $C_{14}H_5O_3(OH)_2NH_2$ . Man erhitzt bis auf 160 bis 180°, übersättigt die Lösung mit Salzsäure und reinigt den chocoladefarbenen Niederschlag durch Ueberführen in das *Baryumsalz*, welches in Wasser mit Purpurfarbe sich löst. Das aus diesem gewonnene Chinon setzt sich aus Alkohol in schwarzgrünen Krusten ab, die sich zu einem braunen Pulver zerreiben lassen. Das Chinon ist fast unlöslich in Wasser; von Alkalien wird es mit Purpurfarbe aufgenommen und ist gegen siedende Kalilauge beständig. Mordants werden durch dasselbe nicht gefärbt. — Salpetrige Säure führt Anthrapurpurin in *Isoanthraflavinsäure* über. — Erhitzt man Anthrapurpurin und Ammoniak auf niedrigere Temperatur, so bildet sich eine Verbindung, die durch Säuren und Alkalien leicht in Anthrapurpurin zurückverwandelt wird.

R. Anschütz und F. Japp (2) erhielten bei der *Oxydation* von *Phenanthrenchinon* mit Kaliumpermanganat allein Diphensäure; in alkalischer Lösung bildeten sich *Diphenylenglycolsäure*, *Diphenylenketon* und Spuren von *Diphensäure*. Die erstere Säure entsteht auch neben Diphenylenketon beim Kochen von Phenanthrenchinon mit sehr verdünnter Natronlauge. Diphenylenketon und Diphensäure lieferten bei weiterer Oxydation *Phthalsäure*; diese wurde auch aus *phenanthrenmonosulfos. Natrium* durch Kaliumpermanganat gewonnen, und ebenso, in alkalischer Lösung, aus *Chrysochinon*. Anschütz und Japp betrachten diese Resultate als Bestätigung der von Fittig und Ostermeyer (3) aufgestellten *Constitutionsformeln* von *Phenanthren* und *Diphenylenketon*.

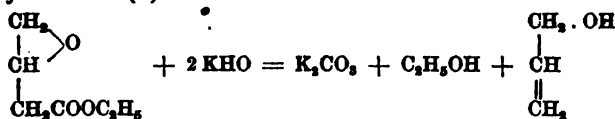
(1) *Amidoalizarin* ist eine zu Verwirrung Anlaß gebende Bezeichnung; v. Perger nennt *Alizarinamide* die Monooxyverbindungen (vgl. diesen Bericht S. 659), ebenso Liebermann und Troschke, JB. f. 1875, 450. — (2) Ber. 1878, 211. — (3) JB. f. 1873, 393.

## Säuren der Fettreihe.

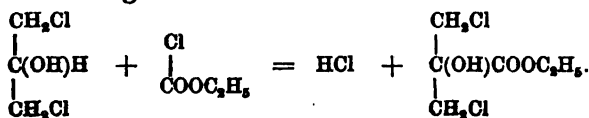
O. J. Kelly (1) hat versucht, die von A. Wurtz (2) angegebene Methode zur *Synthese* aromatischer Säuren (Einwirkung von Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam auf halogenisirte Kohlenwasserstoffe) in der *Fettreihe* zu wiederholen, bis jetzt jedoch nur im *Epichlorhydrin* das Chlor durch den Rest  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  ersetzen können. Der hierbei nach der Gleichung



entstehende, mit dem Acetessigäther isomere Aether  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$  ist eine farblose, leicht bewegliche, bitter schmeckende und stechend riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,9931 bei  $21,5^\circ$ , unlöslich in Wasser und bei  $145$  bis  $150^\circ$  destillirend. Bei längerem Erwärmen mit Kalilauge zersetzt er sich unter Bildung von Allylkohol (3) :



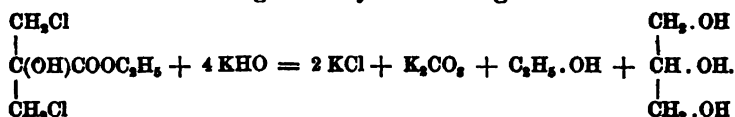
*Dichlorhydrin* (Siedepunkt  $172$  bis  $175^\circ$ ) gab beim Erwärmen mit Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam außer Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlensäureäther und wenig Aethylen ein bei  $225$  bis  $230^\circ$  siedendes Oel von der Formel  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_3$  (4). Dasselbe entsteht wahrscheinlich ohne Mitwirkung des Natriums nach der Gleichung :



(1) Ber. 1878, 2220. — (2) JB. f. 1869, 551; f. 1870, 682. — (3) Nicht von Epihydrincarbonsäure, wie man nach Hartenstein's (JB. f. 1873, 566) Formel dieser Säure vermuthen sollte. — (4) Reines symmetrisches Dichlorhydrin (Siedep.  $174^\circ$ ) lieferte, mit Natriumamalgam behandelt, als Hauptproduct Allylkohol, wobei eine Umlagerung des zuerst entstehenden  $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$  in  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

anzunehmen ist (vgl. Häbner und Müller, JB. f. 1870, 472).

Es wird durch Kalilauge in Glycerin übergeführt :



Durch Erwärmen von *Allylalkoholbromür* (1) und Chlorkohlensäureäther mit Natriumamalgam wurden Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlensäureäther und Propylen erhalten.

C. Böttiger (2) berichtete über die Einwirkung von *Fünffach-Schwefelphosphor* auf einige organische Säuren. *Brenzweinsäure* liefert wesentlich ihr Anhydrid, *Brenztraubensäure* Essigsäure neben unveränderter Brenztraubensäure, *Milchsäure* zerfällt fast vollständig in gasförmige Producte.

A. W. Hofmann (3) sowie A. Bernthsen (4) fanden eine allgemeine und bequeme Methode zur Darstellung von *Thiamiden* in der Einwirkung von Schwefelphosphor auf die Amide. Reibt man nach Hofmann Formanilid (5 Thl.) mit Schwefelphosphor (3 Thl.) zusammen, erwärmt die Mischung 5 bis 10 Minuten auf dem Wasserbade und zieht dann mit verdünnter Natronlauge aus, so scheidet das Filtrat beim Ansäuern mit Salzsäure sogleich weisse Krystalle von *Thioformanilid* aus. Statt des Formanilids kann man auch, jedoch nicht mit Vortheil, Ameisensäure, Anilin verwenden. W. Simpson stellte auf diese Weise *Thioacetanilid* aus Acetanilid dar. Ebenso erhielt Hofmann aus Acetamid das bei 108° schmelzende *Thioacetamid*. Dasselbe ist äusserst leicht veränderlich, Säuren wie Basen zerlegen es in Essigsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff; Platinchlorid giebt damit einen Niederschlag von Platinsalmiak. In Aether ist es leicht löslich (Unterschied vom Acetamid). Aus Formamid und Schwefelphosphor scheint das bisher unbekannte *Thioformamid* zu entstehen. Bernthsen stellte nach dieser Methode *Benzothianilid* und *Phenylacetothiamid* (Thioalphenylamid) (5) dar. Ersteres wurde in sehr beträchtlicher Menge

(1) JB. f. 1872, 500. — (2) Ber. 1878, 1852. — (3) Ber. 1878, 338. —

(4) Dasselbst, 508. — (5) JB. f. 1875, 669.

aus Benzanilid (2 Thl.) und Schwefelphosphor (1 Thl.), letzteres aus Phenylacetamid (3 Thl.) und Schwefelphosphor (2 Thl.) gewonnen. Hofmann (1) macht hierzu eine die Prioritätsfrage betreffende Bemerkung.

Nach A. W. Hofmann (2) bildet sich das *Thioformanilid* (3) auch durch Zusammenreiben von Formanilid mit Schwefelphosphor (fünffach?). Die Mischung wird fünf bis zehn Minuten auf ein Wasserbad gesetzt, darauf mit Natronlauge versetzt, filtrirt, mit Salzsäure ausgefällt und event. das Präcipitat noch einmal umkrystallisirt. — Auch ameisens. Anilin und Schwefelphosphor liefern Formanilid. — In analoger Weise entsteht *Thiacetanilid* (4) sowie *Thiacetamid* (5). — Thioformamid konnte bis jetzt nicht im reinen Zustande erhalten werden.

M. Dennstedt (6) erhielt *Orthothioameisensäurebenzyläther*  $\text{CH}(\text{C}_7\text{H}_7\text{S})_2$  durch Erwärmen von Natriumbenzylmercaptid mit Chloroform am Rückflusskühler als schweres Oel, das beim Erkalten erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden weiße Krystalle vom Schmelzpunkt  $98^\circ$  erhalten, die sich in Aether, Chloroform und heißem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwerer lösten. Der Aether wird durch rauchende Salzsäure erst bei  $250^\circ$  in Benzylmercaptan und Ameisensäure zerlegt:



Die heiße alkoholische Lösung des Aethers giebt mit alkoholischem Platinchlorid einen rothen pulverigen Niederschlag ( $\text{CH}(\text{C}_7\text{H}_7\text{S})_2 + 3 \text{PtCl}_4$ ?), mit Silbernitrat anfangs einen gelben flockigen Niederschlag von *Silberbenzylmercaptid*  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SAg}$ , bei weiterem Zusatz weiße krystallinische Niederschläge von variirender Zusammensetzung, z. B.  $2 \text{C}_7\text{H}_7\text{SAg} + 3 \text{AgNO}_3$  und  $4 \text{C}_7\text{H}_7\text{SAg} + 3 \text{AgNO}_3$ . Dieselben Silberverbindungen werden auch mit einer alkoholischen Lösung von Benzylsulphydrat erhalten.

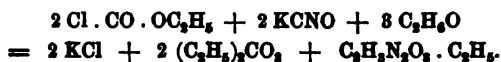
Leitet man nach E. Paternò (7) eine Gemenge von *Chlor*

(1) Ber. 1878, 504. — (2) Berl. Acad. Ber. 1878, 265. — (3) JB. f. 1877, 842 und 746. — (4) Daselbst, 668. — (5) Daselbst. Vgl. auch Henry, JB. f. 1869, 610. — (6) Ber. 1878, 2365. — (7) Gazz. chim. ital. 8, 238; Ber. 1878, 1888 (Corresp.).



mit etwas überschüssigem *Kohlenoxyd* durch ein 40 cm langes und 15 mm weites Glasrohr, das mit Stücken von Thierkohle gefüllt ist, so erfolgt die Verbindung beider Gase selbst bei schnellstem Strome und Ausschluss des Sonnenlichtes mit solcher Energie, daß es zweckmäßig ist, die Röhre durch nasse Tücher zu kühlen. Man kann so mit Leichtigkeit in einem Tage 1 kg *Chlorkohlensäureäther* bereiten.

Th. Wilm (1) erhielt bei der Einwirkung von *Chlorkohlensäureäther* und *absolutem Alkohol* auf *Kaliumcyanat* statt der erwarteten Verbindung  $\text{NH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  *Allophansäureäther*, *Kohlensäureäther* und *Cyanursäure*. Er giebt die Gleichung :



G. Krämer und M. Grodzki (2) haben im Anschluß an Ihre (3) Untersuchung des rohen Holzgeistes die Mutterlaugen des holzessigs. Natrons untersucht. Sie fanden in denselben : *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Propionsäure*, *normale Buttersäure*, *normale Valeriansäure*, *Crotonsäure* und *Angelicasäure* und machten die Gegenwart noch höherer gesättigter und ungesättigter Säuren wahrscheinlich. Die normale Valeriansäure besaß die von Lieben (4) beschriebenen Eigenschaften. Die Crotonsäure ist ursprünglich zum Theil in der flüssigen labilen Modification (*Isocrotonsäure*) (5) vorhanden, wie es der Siedepunkt der Säure und des, wie es scheint beständigen, *Aethyläthers* (142 bis 143°) ergibt. Die erhaltene Angelicasäure weicht von den beiden bekannten Säuren insofern ab, als sie auch bei tagelangem Erhitzen flüssig bleibt (6) und ein flüssiges Dibromid giebt, welches sich gegen Alkali wie das bekannte Bromid verhält (Bildung von Kohlensäure und Crotonylbromid). Das Kalksalz entspricht der Formel  $(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2)_2\text{Ca} + 2 \text{H}_2\text{O}$ . — Die

(1) Ann. Chem. **1888**, 242. — (2) Ber. 1878, 1856. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 525; daselbst sind Zeile 7 von unten die Worte „unter Mitwirkung von Aldehyd“ zu streichen. — (4) JB. f. 1871, 588. — (5) Vgl. JB. f. 1876, 523. — (6) Vgl. Fittig in der JB. f. 1877, 715 angeführten Abhandlung.

sogenannten *Holsöle* enthalten wahrscheinlich neben Ketonen der gesättigten Fettsäuren auch solche der ungesättigten, sowie gemischte Ketone beider Reihen und Condensationsproducte.

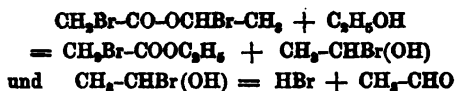
C. Hell und O. Mühlhäuser (1) haben bei der Fortsetzung Ihrer (2) Versuche über das *Essigsäuredibromid* gefunden, daß Schwefelkohlenstoff nicht allein die Bildung dieses Additionsproductes, sondern auch die *substituierende* Wirkung des Broms auf die Essigsäure begünstigt und zwar in einer zu seiner Menge im Verhältniß stehenden Weise. Aber auch ohne Zusatz von Schwefelkohlenstoff erstarrt eine Mischung gleicher Moleküle Eisessig und Brom nach mehr als 40 stündigem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade zu einer nadelförmigen Krystallmasse, welche entweder das obige Dibromid oder dessen Verbindung mit Bromwasserstoff ist und bei 7 bis 8 tägigem Erhitzen auf dieselbe Temperatur tritt Substitution ein. Jederzeit geht der Bildung von Monobromessigsäure die des Essigsäuredibromids voraus. Hell und Mühlhäuser bestätigten die Beobachtungen von Steiner (3), erhielten aber bei Anwendung größerer Mengen Brom die Verbindung  $(C_2H_4O_2)_4Br_6(BrH)_2$  in morgenrothen harten strahligen Krystallen, welche erst bei 39 bis 40° schmelzen und sich im Kalkexsiccator trocknen lassen. Sie fanden ferner, daß auch Chlorwasserstoff, Jod, Phosphor, Schwefel, Aethylbromid entweder sogleich oder nach eintägigem Erhitzen im Wasserbade mit der Bromessigsäuremischung krystallisirte Verbindungen hervorbringen. Die Bromwasserstoff- und Chlorwasserstoffverbindungen gehen schon nach ein- bis zweitägigem Erhitzen im Wasserbade in das Substitutionsproduct über. Bestiglich der Einwirkung von Brom auf Essigäther fanden Hell und Mühlhäuser die Angaben von Schützenberger (4) bestätigt. *Ameisensäure* (von 96,7 Proc.) mischt

(1) Ber. 1878, 241. — (2) JB. f. 1877, 677. — (3) JB. f. 1874, 559. —

(4) Ber. 1878, 71 (Corresp.). Da diese Angaben in den JB. nicht übergegangen sind, so mögen sie hier eine Stelle finden: Beim Mischen von Essigäther mit Brom beobachtet man eine Temperaturerhöhung. Das Product behält die Farbe des Broms und krystallisirt nicht durch Kälte. Destillirt man das-

sich mit *Brom* nicht. Auf Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff tritt (bei 10°) innerhalb 12 Stunden vollständige Mischung unter gleichzeitiger stetiger Entwicklung von Bromwasserstoff und Kohlensäure ein. Die aus dem zuerst entstehenden (nicht krystallisirt zu erhaltenden) Additionsproduct etwa sich bildende Monobromameisensäure zerfällt also sofort.

Fr. Kessel (1) hat Seine (2) Untersuchung über *gebromte Essigäther* fortgesetzt. Die früher für den *Dibromessigäther* aufgestellte Formel ist in  $\text{CH}_3\text{Br}-\text{CO}-\text{OCHBr}-\text{CH}_3$  abzuändern; denn bei der Zersetzung mit Alkohol liefert er Monobromessigsäureäther, Crotonaldehyd, Acetal, Aethylbromid und Bromwasserstoff. Crotonaldehyd und Acetal sind als secundäre Producte aufzufassen, entstanden aus anfangs gebildetem Aldehyd, dessen Bildung die Gleichungen



veranschaulichen. Die früher bei der Zersetzung mit Wasser beobachtete Essigsäure kann nur durch Oxydation von Aldehyd entstanden sein. Der Dibromessigäther vereinigt sich mit noch 1 und 2 Mol. Brom bei 120 resp. 160° zu *Tribromessigäther*  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_2$  und *Tetrabromessigäther*  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_2$ . Durch einen Kohlensäurestrom in der Wärme von absorbirtem Bromwasserstoff befreit, stellen beide Aether ölige, an der Luft stark ranchende, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten dar. Durch Wasser und Alkohol werden sie zersetzt; unter den Zersetzungsproducten finden sich in beiden Fällen solche, welche ammoniakalische Silberlösung reduciren, woraus folgt, daß beide Aether

selbe im luftverdünnten Raume, so geht bei 40 bis 45° eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 + \text{Br}_2$  über. Läßt man einen trockenen Luftstrom durch ein beliebiges Gemenge von Essigäther und Brom streichen, so bleibt zuletzt ein Rückstand von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{Br}_2$ . Bei 140 bis 150° liefert diese Verbindung Aethylbromid, Bromessigsäure und Bromwasserstoff (vgl. Steiner, JB. f. 1874, 560). — (1) Ber. 1878, 1917. — (2) JB. f. 1877, 878.

nach dem Aldehydest  $\text{H}-\overset{\text{||}}{\text{C}}-\text{O}-$  enthalten. Der Tetrabromäther nimmt, jedoch erst bei  $170^\circ$  in zugeschmolzenen Röhren, noch 1 Mol. Brom auf. Der so entstehende *Pentabromessigäther*  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_5\text{O}_2$  ist eine an der Luft kaum rauchende, bei  $175$  bis  $177^\circ$  ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit. Sein Zersetzungsproduct mit Wasser reducirt Silberlösung nicht; mit Alkohol giebt er je 1 Mol. Monobrom- und Dibromessigäther vom Siedepunkt  $194^\circ$  (1), ferner Bromwasserstoff und Spuren gebromter Essigsäure, aber keine Silberlösung reducirende Substanz. Er besitzt daher nach Kessel eine der Formeln



und wahrscheinlich die erste. Von Steiner's (2) *Pentabromessigäther* ist er verschieden. Mit überschüssigem Brom auf sehr hohe Temperatur erhitzt geht er in *Hexabromessigäther*  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_6\text{O}_2$ , eine fast unzersetzt bei  $195$  bis  $198^\circ$  siedende Flüssigkeit über.

Derselbe (3) hat das Verhalten des *Mono-* und *Dibromessigäthers* gegen Ammoniak untersucht. Der letztere giebt, wie schon Perkin gefunden, bei  $154^\circ$  schmelzendes Dibromacetamid (4) und zwar am besten beim Schütteln mit dem sechsfachen Volum 20 procentigen Ammoniaks. Der Monoäther giebt bei derselben Behandlung unter starker Erwärmung fast nur Bromammonium. Operirt man jedoch bei  $0^\circ$ , so entsteht *Monobromacetamid*  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CONH}_2$ , welches vom Bromammonium durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol (nicht ganz vollständig) befreit, bei  $165^\circ$  schmilzt. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast nicht in Aether.

W. Winogradow's Untersuchung über die Einwirkung von *Bromacetyl bromid* auf *Zinkmethyl* und *Zinkäthyl* (5) ist in deutscher Sprache erschienen (6).

A. Claus (7) discutirt die Frage der *Bildung von Dichlorsäure* aus Chloral und gelangt dabei zu einer, von derjenigen Wallach's (8) etwas abweichenden Auffassung des Vorganges.

(1) Gal, JB. f. 1868, 821. — (2) JB. f. 1874, 560. — (3) Ber. 1878, 2115. — (4) JB. f. 1871, 551 u. f. 1876, 776. — (5) JB. f. 1877, 582. — (6) Ann. Chem. 1881, 125. — (7) Ber. 1878, 496. — (8) JB. f. 1877, 828.

A. Claus und R. Weifs (1) theilen Versuche mit, aus welchen hervorgeht, daß auch bei längerer Einwirkung von reinem *Cyankalium* auf *Dichloressigäther* nicht Amato's (2) Dicarbamidoessigäther, sondern nur Essigsäure und Oxalsäure entsteht. H. Schiff (3) weist darauf hin, daß Amato (4) Seine Angabe bereits widerrufen, worauf A. Claus (5) replicirt.

A. Clermont (6) stellte *Trichloressigsäureanhydrid* dar durch Wechselwirkung von Trichloressigsäure und Trichloracetylchlorid. Der Siedepunkt desselben (223°) stimmte mit dem von Buckney und Thomsen (7) beobachteten überein.

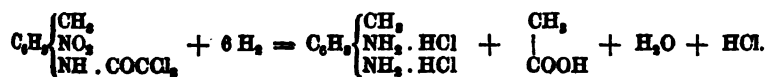
T. H. Norton und J. Tscherniak (8) versuchten die Darstellung von *Monochloräthylacetamid*  $\text{CH}_3\text{-CO-N} \begin{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$  durch Einleiten von Chlor in stark abgekühltes Aethylacetamid (9), welches Sie durch Vermischen von Aethylacetat und 33 procentiger wässeriger Aethylaminlösung und Destillation nach 14 tägigem Stehen bereiteten. Nachdem die 1 Mol. Chlor entsprechende Gewichtszunahme eingetreten, gießt man die grünliche Flüssigkeit in Eiswasser und sättigt mit kohlen. Kali. Die sich abscheidende Oelschicht ist ein Gemenge von etwa 81 Proc. der gesuchten Verbindung mit 19 Proc. Aethylacetamid. Durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether läßt es sich auf 90 Proc. Gehalt bringen. Das Chloräthylacetamid ist eine stark und campherartig riechende Flüssigkeit, die sich in jedem Verhältniß in Wasser, Alkohol und Aether löst. Es ist nicht destillirbar und zersetzt sich schon nach einigen Tagen von selbst. Durch *Brom* entsteht ein ähnliches Product.

Nach R. Panebianco (10) ist das *p-Acettoluid* *dimorph*.

(1) Ber. 1878, 496. — (2) JB. f. 1872, 494. — (3) Ber. 1878, 810 (Corresp.). — (4) JB. f. 1878, 585 und 749. — (5) Ber. 1878, 1043. — (6) Compt. rend. 88, 387. — (7) JB. f. 1877, 684; daselbst ist vor *Trichloressigsäureanhydrid* einzuschalten: „neben Trichloracetylchlorid eine sehr geringe Menge (3 Proc.)“. — (8) Proc. Amer. Chem. Soc. 2, 115; Bull. soc. chim. [2] 30, 105; Compt. rend. 88, 1409. — (9) JB. f. 1869, 608. — (10) Gazz. chim. ital. 8, 426.

Beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung erhielt Er es in monoklinen Krystallen mit den Constanten:  $a:b:c = 1,21654:1:0,78885$ ,  $\eta = 106^{\circ}7'20''$ . Beobachtete Formen:  $\infty P \infty (100)$ ,  $0 P (001)$ ,  $\infty P (110)$ ,  $- P (111)$ ,  $P \infty (011)$ ,  $2 P \infty (021)$ . Vollkommen spaltbar parallel  $0 P$ , weniger vollkommen parallel  $\infty P \infty$ . Zwillingsebene parallel  $0 P$ . Die Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene. Die beobachtete Bissectrix ist positiv und fast senkrecht auf  $0 P$ . In einer Spaltplatte nach  $0 P$  wurde der Winkel der optischen Achse in Oel für Roth  $= 106^{\circ}10'$  gefunden ( $\rho < v$ ). Die Dispersion ist sehr schwach. Beim Erkalten einer warmen alkoholischen Lösung oder aus einer übersättigten Lösung wurden dagegen rhombische Krystalle erhalten. Dieselben sind theils durchsichtige Nadeln ohne deutliche Endigung, theils flache Nadeln mit deutlichen Endflächen und in letzterem Falle meistens trübe. Die Messungen ergaben:  $a:b:c = 0,65147:1:0,32885$ . Die beobachteten Formen sind:  $\infty \bar{P} \infty (100)$ ,  $\infty \bar{P} \infty (010)$ ,  $0 P (001)$ ,  $\infty P (110)$ ,  $\bar{P} \infty (101)$ ,  $2 \bar{P} 2 (121)$ . Die durchsichtigen Nadeln zeigen nur  $\infty \bar{P} \infty$ ,  $\infty \bar{P} \infty$  und  $\infty P$ . Spaltbarkeit nicht zu beobachten. Die Ebene der optischen Achsen ist  $\infty \bar{P} \infty$ , die spitze Bissectrix ist normal zu  $\infty \bar{P} \infty$ .  $\rho < v$ . Winkel  $2 H_{\alpha} = 84^{\circ}$  für Roth. Der beobachtete Fall von Dimorphismus ist der dritte in der Parareihe (1).

Th. Friederici (2) erhielt bei der Reduction des *m*-Nitro-*p*-trichloracetoluids mit Zinn und Salzsäure statt der erwarteten dreifach-gechlorten Anhydrobase *Toluylendiamin*, so daß der Proceß in diesem Falle unter Abspaltung des Acetyls verläuft:



Das Nitrotrichloracetoluid wurde durch Erwärmen von Metanitroparatoluidin und Trichloracetylchlorid, welche schon beim Vermischen heftig auf einander einwirken, in zugeschmolzenen

(1) Lehmann, Paranitrophenol, JB. f. 1877, 549 und Hydrochinon, dasselbst, 566. — (2) Ber. 1878, 1970.

Röhren im Wasserbade dargestellt. Der Röhreninhalt wird in sehr verdünnte warme Sodalösung gegossen und die sich abscheidende gelbe Masse aus heißem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so hellgelbe, stark glänzende, sechsseitige Blätter, oder lange glatte Prismen vom Schmelzpunkt 54 bis 55° (uncorr.). Das erforderliche *m-Nitro-p-toluidin* stellte Friederici nach der Vorschrift von Kelbes (1) dar. Es schmilzt bei 114°. Aus verdünnter alkoholischer Lösung krystallisirt es in ziegelrothen glänzenden Blättern, aus concentrirter in feinen Nadeln oder langen dicken Prismen. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich in Gestalt rother, aus Krystallnadeln bestehender Flocken. Mäßig concentrirte Salzsäure löst es beim Erwärmen leicht; aus der erkaltenden Lösung krystallisirt das *Chlorhydrat*  $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$  in hellgelben, gut ausgebildeten Prismen. Durch Wasser wird dasselbe sofort zersetzt. Ebenso verhält sich das *Nitrat*  $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot HNO_3$ , welches sechsseitige, stark glänzende, hellgelbe Täfelchen oder feine Nadeln bildet. Das *Trichloracetylchlorid* (Siedepunkt 118°) wurde theils aus Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid, theils durch Leiten von trockenem Chlorwasserstoff über ein erhitztes Gemenge von Trichloressigsäure und Phosphorpentoxyd bereitet; beide Methoden lieferten annähernd gleiche Ausbeute. Friederici stellte ferner *m-Nitro-p-valeryltoluid* dar. Es bildet lange feine farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 88 bis 89° (uncorr.). Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht es in *Anhydro-*

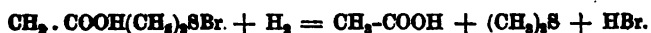
*valeryldiamidotoluol*  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ N=C \cdot C_6H_5 \\ | \\ NH \end{matrix}$  über. Dieses wurde zu-

erst als ein Oel erhalten, das nach einiger Zeit erstarrte. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es farblose, stark glänzende, meist zu Büscheln vereinigte kurze Prismen. Es schmilzt bei 145 bis 146° (uncorr.) und ist in höherer Temperatur unzersetzt flüchtig. In Wasser ist es unlöslich, in

(1) Inauguraldissertation, Göttingen; vgl. JB. 7. 1874, 748.

Alkohol zerflüßlich. Säuren lösen es, scheiden es jedoch beim Einengen unverändert in Oeltröpfchen wieder ab.

C. Brown und E. A. Letts (1) haben Ihre (2) Untersuchung über *Dimethylthetin* ausführlich mitgetheilt. Nachdem in der Einleitung auf die Analogien im Verhalten des Schwefels und des Phosphors hingewiesen worden, wird die Darstellung des bromwasserstoffs. Dimethylthetins genauer beschrieben. Bromessigsäure löst sich in Methylsulfid unter starker Abkühlung. Sobald die Lösung, welche man durch Schütteln befördert, vollendet ist, wird die Flüssigkeit trübe und scheidet die neue Verbindung in Oeltropfen ab; gleichzeitig erwärmt sich die Mischung bis zum heftigen Aufkochen des Methylsulfids, weshalb das Gefäß zu kühlen und mit einem langen Rückflußkühler zu versehen ist. Nach dem Stehen über Nacht findet sich die Oelschicht erstarrt, während die darüber stehende Flüssigkeit, eine Lösung der neuen Verbindung in Methylsulfid, mit einem Netzwerk weißer Nadeln erfüllt ist. Kleine Antheile der Componenten bleiben stets unverbunden. Das durch Auswaschen mit Aether gereinigte *Dimethylthetinhydrobromat*  $\text{CH}_3\text{.COOH}(\text{CH}_3)_2\text{SBr}$  ist eine weiße zerflüßliche Masse. Es kann aus heißem Alkohol in großen durchsichtigen rechtwinkeligen Tafeln krystallisirt erhalten werden. In Aether ist es unlöslich. Mit *Platinchlorid* giebt es schön orangefarbene Krystalle, mit *Platinbromid* dunkelrothe Krystalle von der Formel  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2\text{Br})_2\text{PtBr}_4$ , mit Goldchlorid glänzende dunkelrothe Blättchen. Durch nascirenden Wasserstoff (Zinkstaub oder Zink und Salzsäure) wird es gespalten nach der Gleichung :



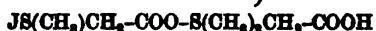
Die warme Lösung des Bromids löst Bleihydroxyd; beim Abkühlen der heißen Lösung scheiden sich silberglänzende Blättchen der Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2, 2\text{PbBr}_2 = \text{BrS}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{.COOPbBr}, \text{PbBr}_2$  aus, welche gleichzeitig mit Dimethylthetinhydrat nach der Gleichung :

(1) Edinburgh Soc. Trans. 28 (2. Theil), 571. — (2) JB. f. 1874, 560.





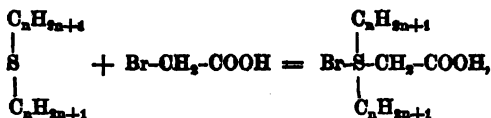
entstehen. Kupferoxyd löst sich in der heißen Lösung des Bromids mit dunkelblauer Farbe. Theils durch Zersetzung des Bromids mit Silbersulfat resp. Silbernitrat, theils aus dem freien Dimethylthetin (siehe unten) wurden noch folgende Salze dargestellt, welche wie das Bromid sauer schmecken und Lackmus röthen. *Sulfat*  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{SO}_4$ . Weisse krystallinische Masse, nicht zerfließlich und unter allen Salzen des Dimethylthetins in Wasser am wenigsten löslich, jedoch erst aus der syrupösen Lösung auskrystallisirend. In Alkohol ist es sehr wenig löslich. *Nitrat*  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{NO}_3$ . Große farblose Krystalle, die sich bei  $100^\circ$ , sowie beim Kochen der Lösung zersetzen. *Chlorid*  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{Cl}$ , aus dem Sulfat durch Chlorbaryum erhalten, bildet eine farblose krystallinische zerfließliche Masse, sehr leicht in Wasser, viel weniger in Alkohol löslich. Mit *Platinchlorid* giebt es das Doppelsalz  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , welches aus siedendem Wasser in orangefarbenen Nadeln krystallisirt. Das normale Jodid scheint nicht zu existiren. Ein *Hemijodid*:



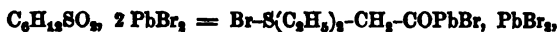
wird in fast farblosen krystallinischen Krusten erhalten durch langsame Verdunstung einer concentrirten wässerigen Lösung von freiem Dimethylthetin mit der genau äquivalenten Menge frisch destillirter Jodwasserstoffsäure. Ein *Polyjodid*  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{J} + \text{J}_2$  scheidet sich in Krystallen vom Aussehen des Kaliumpermanganats aus, wenn man verdünnte Jodwasserstoffsäure längere Zeit mit der Base in Berührung läßt. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Beim Erwärmen von Dimethylthetin mit Jodwasserstoffsäure wird Jod ausgeschieden. Das freie Dimethylthetin  $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$  wird durch Zersetzung des Bromids mit Silberoxyd oder des Sulfats mit Baryumhydrat oder Baryumcarbonat erhalten und bildet große farblose zerfließliche Krystalle. In Alkohol ist es weniger löslich als in Wasser und krystallisirt aus der heißen Lösung beim Erkalten. Es besitzt einen anfangs brennenden, dann salzigen Geschmack und ist eine nur schwache Base, die sich weder mit Kohlensäure noch mit Cyanwasserstoffsäure verbindet. Bei  $100^\circ$  zer-

setzt es sich. Bei längerem Stehen (8 bis 9 Tage) im Vacuum über Schwefelsäure wird es unter Verlust von Wasser undurchsichtig und entspricht nun der Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{S} \langle \overset{\text{O}}{\text{CH}_2\text{-CO}} \rangle$  oder auch der verdoppelten.

E. A. Letts (1) hat im Anschluß an die im vorigen Artikel besprochene Untersuchung weitere *Homologe des Dimethylthetins* dargestellt, indem Er Bromessigsäure auf Aethyl-, Propyl-, Isobutyl- und Isoamylsulfid einwirken ließ. Die Reaction verläuft auch bei diesen nach der allgemeinen Gleichung :



aber die Intensität und Vollständigkeit der Reaction nimmt ab mit dem Aufsteigen in der homologen Reihe, so daß sie beim Amylsulfid erst beim Erwärmen eintritt und sich auf weniger als die Hälfte des Sulfids erstreckt. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt gleichzeitig die Krystallisirbarkeit der erhaltenen Derivate ab, so daß nur folgende Körper im festen Zustande beobachtet wurden. *Diäthylthetinbromid* krystallisirt aus Alkohol in grossen farblosen Prismen und löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Mit Bleihydroxyd gekocht giebt es die *Bleiverbindung* :



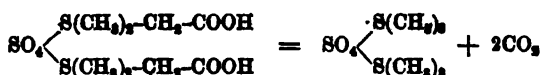
welche hübsche Büschel von Nadeln oder schmalen Tafeln bildet. Das durch successive Einwirkung von Silbersulfat und Baryumchlorid aus dem Bromid dargestellte *Diäthylthetinchlorid* giebt mit *Platinchlorid* dunkelorangefarbene Krystalle der Formel  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{SO}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ . Das *Dipropylthetinbromid* liefert mit Bleihydroxyd oder Bleicarbonat gekocht zwei in Nadeln krystallisierende Verbindungen  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{SO}_2, 2 \text{ PbBr}_2$  und  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{SO}_2, 3 \text{ PbBr}_2$ .

(1) Edinburgh Soc. Trans. 22 (2. Theil), 588.

Vom *Diisobutylthetinbromid* wurden ebenso zwei Verbindungen  $C_{10}H_{20}SO_2$ , 3 PbBr<sub>2</sub> und  $C_{10}H_{20}SO_2$ , 5 PbBr<sub>2</sub> erhalten. Das *Diisoamylthetinbromid* gab keine feste Verbindung. — Letts untersuchte ferner das Verhalten der *Dimethylthetinverbindungen* beim Erhitzen. Er fand, daß das Bromid hierbei in Thiodiglycolsäure, Trimethylsulfonbromid und Methylbromid zerfällt:



das Sulfat dagegen in Trimethylsulfonsulfat und Kohlensäure:



und ebenso das freie Dimethylthetin in Trimethylsulfincarbonat, Kohlensäure und Wasser (1):

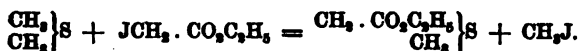


In Gemeinschaft mit A. Richardson studierte Letts ferner das Verhalten der Dimethylthetinverbindungen gegen Oxydationsmittel (2) und fand es gleich dem des Methylsulfids. Dimethylthetin wird durch starke Salpetersäure in *Methylsulfonsäure*  $\text{CH}_3\cdot\text{SO}_3\text{H}$  und *Dimethylsulfon*  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  übergeführt, während bei Einwirkung von übermangans. Kali nur das letztere entstand. Dimethylthetinbromid lieferte bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure freies Brom und Methylsulfonsäure, ebenso Diäthylthetinbromid *Äthylsulfonsäure*. Bei anhaltendem Kochen mit Alkohol erleidet das Dimethylthetinbromid, wie Letts, W. J. Nicol und J. E. Baker fanden, dieselbe Zersetzung, welcher es beim Erhitzen für sich unterliegt (siehe oben). — Mit Benzylsulfid, Allylsulfid und Äthylensulfid verbindet sich die Bromessigsäure nicht zu Thetinen, sondern es tritt eine Reaction unter Austausch von Brom und Schwefel statt, so daß einerseits

(1) Letts hat die Gase, welche sich beim Erhitzen des Dimethylthetinbromids reichlich entwickeln, nicht auf Kohlensäure geprüft, so daß eine gleichzeitige der des Sulfats analoge Zersetzung nicht ausgeschlossen ist. —

(2) Proceedings 9, 508.

Benzylbromid, Allylbromid und Aethylenbromid, andererseits stets Thiodiglycolsäure gebildet wird. Gemeinschaftlich mit J. N. Collie hat Letts endlich die Einwirkung von Methylsulfid auf halogenisirte Essigsäureäthyläther untersucht. Beim Jodessigsäureäther tritt (wie oben) ein Austausch der Bestandtheile ein, jedoch wird im Methylsulfid zuerst *eine* Methylgruppe durch  $\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  ersetzt :



Die so entstehende intermediäre Verbindung, *Methylthioglycolsäureäther* wurde durch die Analyse des durch Verseifung erhaltenen Baryt- und Natriumsalzes als solche erkannt. Sie bildet das Hauptproduct und geht nur zum kleinen Theile durch eine zweite Phase der Reaction in Thioglycolsäure über :



Diese beiden Reactionen sind genau analog der successiven Bildung von Glycocol, Diglycolamid- und Triglycolamidsäure bei der Einwirkung von Bromessigsäure auf Ammoniak. Das entstehende Methyljodid verbindet sich mit dem überschüssigen Methylsulfid zu Trimethylsulfinjodid. Gleichzeitig findet Jodabscheidung statt, für welche es bisher an einer Erklärung mangelt. Ganz anders verhält sich der Bromessigsäureäther gegen Methylsulfid. Der Process verläuft hier unter denselben Erscheinungen wie bei der Bromessigsäure und es bildet sich der *Aethyläther des Dimethylthetinbromids*  $\text{Br-S(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$ , welcher weiße perlmutterglänzende, äußerst hygroskopische Blättchen darstellt, die sich sehr leicht in Alkohol lösen. Die wässrige Lösung giebt mit *Platinchlorid* einen gelben krystallinischen Niederschlag von  $[\text{BrS(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]_2\text{PtCl}_4$ , welcher aus siedendem Wasser in hellorangefarbenen Blättchen krystallisiert. Die Lösung der durch Silberoxyd in Freiheit gesetzten Base gab mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches im Aussehen und der Zusammensetzung dem Platindoppelsalz des Dimethylthetinchlorids  $[\text{BrS(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{-COOH}]_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  entsprach;

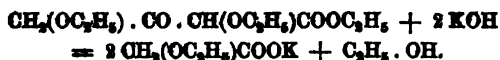
es ist also wahrscheinlich, daß der Aethyläther des Dimethylthetins beim Erhitzen mit Silberoxyd verseift wird. Beim Erhitzen von *Chloressigsäureäther* mit Methylsulfid im zugeschmolzenen Rohr wurden farblose strahlige Krystallnadeln erhalten, deren Lösung mit Platinchlorid kleine hellorangefarbene Tafeln mit 30,5 Proc. Platingehalt gab (1).

T. H. Norton und J. Tscherniak (2) bereiten *Glycolid*, indem Sie völlig wasserfreies monochloressigs. Natron (dargestellt durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Monochloressigsäure und Natriumäthylat und Trocknen des Niederschlages bei 100°) 2 Tage unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 150° erhitzen, wobei zu beachten ist, daß das Salz in dünner Schicht ausgebreitet sei und öfters umgerührt werde. Das Salz zersetzt sich hierbei, wie Kekulé fand, in Chlornatrium und Glycolid. Nach vollständigem Auswaschen und Trocknen bei 200° ist das Glycolid rein. (Ausbeute 80 Proc. des berechneten.) Es stellt ein leichtes weißes Pulver dar, das auch durch kochen des Wasser nur sehr langsam in Glycolsäure übergeht und in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Essigsäureanhydrid und Nitrobenzol, unlöslich ist. Es schmilzt bei 220°. Bei trockener Destillation sowie beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid zersetzt es sich in Wasser, Kohlenstoff und Kohlenoxyd. Ammoniak führt es in *Glycolamid* (3) über, Aethylamin in das von Heintz (4) beschriebene *Glycoläthylamin*, Anilin beim Erhitzen auf 130° in *Glycolphenylamin*  $C_6H_5O_2 \cdot NHC_2H_5$ .

(1) Vielleicht  $[Cl-S(CH_3)_2CH_2 \cdot COOH]_n PtCl_4$  (Pt = 80,87 Proc.)? Die Verseifung könnte durch Feuchtigkeit der angewandten Substanzen bei dem lange anhaltenden Erhitzen (1 bis 2 Tage auf 100°) bewirkt sein. S. — (2) Proc. Amer. Chem. Soc. 3, 118; Bull. soc. chim. [2] 30, 102 u. 109; Compt. rend. 88, 1882; 87, 80. — (3) Norton und Tscherniak versuchten vergeblich das Glycolamid durch Einwirkung von Phosphorchlorid oder -sulfid in ein Glyconitril umzuwandeln. Im gebrannten Kalk fanden Sie ein neues Reagens zur Ueberführung der Amide in Nitrile. Acetonitril und Benzonitril wurden so dargestellt mit einer Ausbeute von  $\frac{1}{2}$  der theoretischen. — (4) JB. f. 1864, 362.

Letzteres wird aus dem Reactionsproduct durch siedendes Wasser ausgezogen und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es bildet aus heißer Lösung krystallisirt büschelförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt  $108^{\circ}$ , aus kalter concentrirter Lösung große klinorhombische Prismen vom Schmelzpunkt  $92^{\circ}$ . Es löst sich in dem gleichen Gewicht Wasser von  $100^{\circ}$ , in 17,5 Thl. von  $20^{\circ}$ , leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. — Erhitzt man 5 Thl. Glycolid mit 4 Thl. Alkohol einige Stunden auf  $200^{\circ}$ , so wird es glatt in *Glycolsäureäther* (1) umgewandelt. Derselbe siedet bei  $155^{\circ}$ ; er löst sich in weniger als 5 Thl. Wasser auf und wird aus der Lösung durch Potasche wieder abgeschieden.

M. Conrad (2) stellt die von Geuther und Wackendorfer (3) durch Einwirkung von Natrium auf *Aethoxacetsäureäther* (Aethylglycolsäureäther) erhaltene Verbindung  $C_{10}H_{18}O_5$  dar, indem Er Natrium (16 Thl.) in dem mit dem gleichen Volum Benzol verdünnten und auf dem Wasserbade erwärmten Aether (100 Thl.) löst, zu der entstandenen braunen dicken Masse die auf das Natrium berechnete Menge 50 procentiger Essigsäure und nach dem Erkalten das gleiche Volum Wasser zufügt. Das sich hierbei ausscheidende Oel wird fractionirt und der bei 240 bis  $250^{\circ}$  siedende Antheil aufgefangen. Er entspricht obiger Formel und wird von Conrad als *Aethoxacetyläthoxacetsäureäther*  $CH_3(OC_2H_5) \cdot CO \cdot CH(OC_2H_5) \cdot COOC_2H_5$  aufgefaßt. Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung eine schön violette Färbung, sie löst Natrium, giebt eine in Wasser unlösliche *Baryum*verbindung, zersetzt sich beim Kochen mit Säure unter Entwicklung von Kohlensäure, mit Alkalien unter Bildung von äthoxacets. Salz :



Nach C. Böttiger (4) entstehen bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure bei Gegenwart von Silber-

(1) JB. f. 1871, 558. — (2) Ber. 1878, 58. — (3) JB. f. 1867, 454. —

(4) Ber. 1878, 1899.

oxyd gleichzeitig *Thioglycolsäure* und *Thiodiglycolsäure*, welche sich durch Ueberführung in den Aether und Scheidung desselben in einen um 160° und einen um 260° siedenden Antheil von einander trennen lassen.

O. Wallach (1) hat Seine, theilweise in Gemeinschaft mit Fachgenossen ausgeführte Untersuchung über *Chloralid* und *chloralidartige Verbindungen* im Zusammenhange mitgetheilt. Zur Ergänzung der früheren Berichte (2) diene das Nachstehende. Das *Chloralid der Glycolsäure* oder *Glycolsäure-Trichloräthylidenäther*



durch zweitägiges Erhitzen gleicher Moleküle Glycolsäure und Chloral in zugeschnittenen Röhren auf 120 bis 130° und Zusatz von Wasser als ein gelbliches Oel. Es wurde mit Wasserdampf überdestillirt und dann in Aether aufgenommen; dieser hinterließ die Verbindung in kleinen durchsichtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 41 bis 42°, von eigenthümlichem Geruch, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Hunäus stellte das

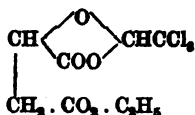


dar. Bei 141° schmelzende Trichloroxyvaleriansäure (aus Butylchloralcyanhydrat) wurde mit Chloral auf 175° erhitzt, das Product gut ausgewaschen und aus Chloroform umkrystallisirt. Man erhält so wohl ausgebildete dicke Krystalle, welche beim Stoß unter heller Lichtentwicklung zerspringen, bei 87 bis 88° schmelzen und zwischen 295 und 299° (uncorrigirt) fast unzersetzt sieden.

Das *Chloralid der Salicylsäure*  $\text{C}_6\text{H}_4 \langle \text{COO} \rangle \text{CHCCl}_3$  bildet sich schwierig. Nach 30 stündigem Erhitzen von 1 Mol. Salicylsäure mit 4 bis 6 Mol. Chloral auf 130 bis 150° war noch ein großer Theil der Säure unangegriffen. Das Product wurde in Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag zuerst mit Wasser,

(1) Ann. Chem. 1882, 1. — (2) JB. f. 1875, 476 u. 526; f. 1876, 476; f. 1877, 700 u. 708.

dann mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen und aus Aether krystallisirt. Es bildet schöne durchsichtige Prismen vom Schmelzpunkt 124 bis 125°, unlöslich in Wasser, relativ schwer löslich in Alkohol und Aether. — Aus dem schon früher beschriebenen *Aepfelsäurechloralid* wurde durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid ein über 200° unter theilweiser Zersetzung siedendes Chlorid erhalten, das mit Alkohol *Aepfelsäureäthyltrichloräthylidenäther*



liefert. Aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und aus Chloroform umkrystallisirt bildet derselbe fettglänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 45 bis 46°. Der auf analoge Art dargestellte *Methyläther des Aepfelsäurechloralids* krystallisirt aus Chloroform in schönen, bei 85° schmelzenden Nadeln. Hunäus stellte ferner mit Hülfe von Butylchloral die folgenden Verbindungen dar.

*Milchsäurebutylchloralid*  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COO} \end{array} \text{CHC}_2\text{H}_4\text{Cl}$ , wurde als farblose, bei 260 bis 262° unter geringer Zersetzung siedende, mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit erhalten.

*Trichlormilchsäurebutylchloralid*  $\text{CCl}_3\text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COO} \end{array} \text{CHC}_2\text{H}_4\text{Cl}$ , durch zweitägiges Erhitzen von 6 Thl. Trichlormilchsäure mit 7 Thl. Butylchloral auf 125 bis 130° erhalten, bildet, aus Chloroform umkrystallisirt, glänzende Prismen und schmilzt bei 106 bis 107°.

*Butylchloralid*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COO} \end{array} \text{CHC}_2\text{H}_4\text{Cl}$ , dargestellt durch 2 tägiges Erhitzen von 16 Thl. Butylchloral mit 10 Thl. Trichloroxyvaleriansäure auf 175 bis 180°, Fällern durch Wasser und Auflösen in Aether, bildete eine Flüssigkeit, welche unter schwacher Zersetzung zwischen 300 und 310° destillirte und dann erstarrte. Schmelzpunkt 84 bis 86°. — *Chlorfreie Aldehyde* (Acetaldehyd, Valeraldehyd, Benzaldehyd) vereinigten sich mit Trichlormilchsäure nicht, nur Salicylaldehyd gab damit eine rothe gallertartige undestillirbare Masse, unlöslich in Wasser,



Alkohol und Aether. — Zu den *bromhaltigen Verbindungen vom Chloralidtypus* übergehend beschreibt Wallach zunächst ausführlich die Darstellung der *Tribrommilchsäure*. Der Aether

derselben  $\text{CBr}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  schmilzt bei 44 bis 46°. Die

Verbindungen selbst sind schon früher beschrieben bis auf die Krystallform, über welche Bodewig Folgendes angiebt. Die

Krystalle des *Bromalids*  $\text{CBr}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \text{CHCBr}_3$  zeigen nur die drei Pinakoide und gehören nach dem optischen Verhalten dem monosymmetrischen System an. Sie spalten vollkommen nach  $\infty P \infty$ . Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zu  $\infty P \infty$ . Die der Achse b parallele Mittellinie ist negativ. Der Winkel der optischen Achsen betrug für Na-Gelb annähernd 97°16', im weissen Lichte bemerkt man  $\rho > \beta$ . *Trichlormilchsäurebromalid*

$\text{CCl}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \text{CHCBr}_3$  krystallisirt in schlecht ausgebildeten Formen des monosymmetrischen Systems. Beobachtete Flächen  $a = 100 = \infty P \infty$ ;  $b = 010 = \infty P \infty$ ;  $p = 110 = \infty P$ ;  $\pi = 210 = \infty P 2$ ;  $c = 001 = 0 P$ ;  $m = 011 = P \infty$ . Normale Winkel  $a : m = 86^\circ 48'$ ,  $m : m \text{ an } c = 40^\circ 52'$ ,  $\pi : \pi \text{ an } a = 62^\circ 44'$ . Vollkommene Spaltbarkeit parallel  $\infty P \infty$ . Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zu  $\infty P \infty$ , die der Achse b parallele Mittellinie ist optisch negativ. Achsenwinkel gemessen an einer Spaltungsplatte in Oel für Li-Roth 99°3', für Na-Gelb 99°32'.

*Tribrommilchsäurechloralid*  $\text{CBr}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \text{CHCCl}_3$ . Krystall-system monosymmetrisch:  $a : b : c = ? : 1 : 0,3462$ ,  $\beta = 84^\circ 16'$ . Beobachtete Formen:  $a = 100 = \infty P \infty$ ,  $b = 010 = \infty P \infty$ ,  $c = 001 = 0 P$ ,  $m = 001 = P \infty$ . Winkel  $a : m = 84^\circ 37'$ ,  $m : m = 39^\circ 50'$ . Vollkommene Spaltbarkeit nach  $\infty P \infty$ . Die Ebene der optischen Achsen senkrecht zu  $\infty P \infty$ . Die der Achse b parallele Mittellinie ist optisch negativ. Die Ebene der optischen Achsen macht mit der Achse c im spitzen Winkel der Achsen a und c einen Winkel von 9°53' für Na-Gelb. Der Achsenwinkel, ge-

messen an einer Spaltungsplatte in Oel, ergab für Li-Roth  $95^{\circ}23'$ , für Na-Gelb  $95^{\circ}13'$ . Die beiden letzteren Substanzen sind demnach unter sich und mit dem Chloralid (1) als *isomorph* zu betrachten.

Gießt man nach C. Böttiger (2) *Anilin* auf syrupöse *Glyoxylsäure*, so entsteht an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine weiße feste Ausscheidung. Vermischt man die Flüssigkeiten, so tritt eine heftige Reaction und Bildung eines braunen halbflüssigen Productes ein, das auf Zusatz von Wasser erstarrt. Wird Anilin in die verdünnte wässerige Lösung von Glyoxylsäure getropft, so bildet sich ein weißer Niederschlag, welcher bald gelb, roth, endlich braun wird und die Zusammensetzung des *anilglyoxyls*. *Anilins*  $C_{14}H_{14}N_2O_2$  besitzt. Beim Kochen desselben mit Wasser entsteht unter Entweichen von Anilin und Kohlensäure ein brauner spröder Körper, der bei der trockenen Destillation Wasser, Anilin und Carbanilid liefert.

A. Geuther (3) weist darauf hin, daß der von A. Pinner und F. Klein (4) beschriebene *Diäthylglyoxylsäureäther* und das *Diäthylglyoxylsäureamid* schon von Schreiber (5) aus Dichloressigsäure dargestellt worden sind.

G. Chancel (6) theilte mit, daß die von Ihm und Laurent vor längerer Zeit durch Behandlung von Butyron (Di-propylketon) mit Salpetersäure erhaltene sogenannte *Nitropropionsäure* trotz der bestätigenden Versuche von Kurtz (7) und E. Schmidt (8) die angegebene Zusammensetzung nicht habe, sondern mit dem *Dinitropropan* von ter Meer (9) Zusammensetzung und Eigenschaften theile. Er betrachtet diese Verbindung jedoch als *propylsalpetrige Säure*  $CH_3-CN_2-CH \begin{smallmatrix} O-NO \\ O-NO \end{smallmatrix}$  und findet diese Auffassung gestützt 1) durch die Zersetzung des Ammoniumsalzes, welche der des salpetrigs. Ammons analog ist;

(1) Bodewig, JB. f. 1877, 700. — (2) Ber. 1878, 1559. — (3) Ber. 1878, 2098. — (4) Dieser Bericht, S. 389. — (5) JB. f. 1870, 641. — (6) Compt. rend. 88, 1405. — (7) JB. f. 1872, 462. — (8) Dasselbst, 464. — (9) JB. f. 1876, 328.

2) durch die Reduction mit Zinn und Salzsäure, welche Propionsäure und Hydroxylamin liefert; 3) durch die Zersetzung in Propionsäure und Stickstoffdioxid, welche sie bei der Destillation mit sehr verdünnter Schwefelsäure (partiell auch für sich destillirt) erleidet. Ebenso liefert Diäthylketon mit Salpetersäure die *äthylsalpetrige Säure*  $C_2H_4N_2O_4$ , welche mit dem *Dinitroäthan* identisch ist. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton ist äußerst heftig, dennoch gelingt die Abscheidung der *methylsalpetrigen Säure*  $CH_3N_2O_4$  in Form eines dichten, in Wasser unlöslichen, sehr unbeständigen Oeles. Das *Silbersalz*  $CHAgN_2O_4$  krystallisirt in grünlichgelben Tafeln. Bei Anwendung gemischter Ketone scheinen die  $NO_2$ -Gruppen vorzugsweise in die höheren Radicale einzutreten; so liefert Methylpropylketon die obige propylsalpetrige Säure. Die von Chiozza (1) aus Rautenöl durch Salpetersäure erhaltene und von Demselben als Stickoxyd-Pelargonsäure aufgefasste Säure ist wahrscheinlich als *pelargonyl-* oder *nonylsalpetrige Säure* anzusehen.

V. v. Zepharovich (2) hat die Krystallform des *Baryum-* und *Kupfersalzes* der synthetischen *Propionsäure* untersucht und gefunden, daß die beiden Salze nicht, wie Schabus (3) annimmt, isomorph sind. *Baryumpropionat*  $(C_2H_5O_2)_2Ba + H_2O$ . System rhombisch;  $a : b : c = 0,8807 : 1 : 0,9487$ . Beobachtete Flächen  $c = 0P(001)$ ,  $b = \infty P\infty(010)$ ,  $q = P\infty$ ,  $p = \infty P(110)$ ,  $\omega = 2P(221)$ . Vorherrschend sind  $p$  und  $\omega$ , seltener  $c$ . Fundamentalwinkel  $q : c = 43^\circ 29,5'$ ,  $p : p = 82^\circ 43'$  und  $\omega : c = 70^\circ 47'$ . Spaltbar nach  $b$ . Im Stauroskop zeigt sich das Verhalten rhombischer Substanzen. Die Krystalle sind von linearen, mikroskopischen, der  $c$ -Achse parallelen Hohlräumen durchzogen. Das *Kupferpropionat*  $(C_2H_5O_2)_2Cu + H_2O$  fand Zepharovich in seiner Form und seinen Winkeln genau übereinstimmend mit Schabus (4) und beobachtete daran die früher nicht genannte Fläche  $\frac{1}{2}P(112)$ .

(1) JB. f. 1852, 499. — (2) Wien. Acad. Ber. (3. Abth.) 77, 614. —

(3) Rammelsberg, krystallogr. Chemie 2, 161. — (4) Daselbst, 162.

L. Henry (1) hebt, veranlaßt durch eine Reproduction der Arbeit von Werigo und Melikoff (2) über die *Dichlorpropionsäure* aus dem Chlorid der Glycerinsäure, nochmals hervor, daß Er den Siedepunkt des *Dichlorpropionsäureäthers* nicht zu  $150^{\circ}$ , sondern  $180^{\circ}$  angegeben habe, während Werigo und Melikoff denselben (nicht den der freien Säure) bei 183 bis  $184^{\circ}$  finden. Den Schmelzpunkt der Dichlorpropionsäure fanden Letztere bei  $50^{\circ}$ . Dieselbe ist also identisch mit der Dichlorpropionsäure aus Dichlorhydrin und aus Allylchlorturdichlorid. Die *Chloracrylsäure*, durch welche Werigo und Melikoff von der Glycerinsäure zur Dichlorpropionsäure gelangten, besitzt nach ihnen denselben Schmelzpunkt ( $64$  bis  $65^{\circ}$ ) wie die Chloracrylsäure aus Allylalkoholdichlorid.

V. v. Zepharovich (3) beschrieb die Krystallformen der beiden Modificationen der  $\beta$ -*Dibrompropionsäure* (4). Das Material war von Linnemann dargestellt. 1. *Stabile Form* oder  $\beta$ -Dibrompropionsäure ( $\beta$   $\alpha$  Tollens) vom Schmelzpunkt  $64^{\circ}$ . Krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in rhombischen Tafeln mit schief angesetzten Seitenflächen, welche in der Regel zu fächer- oder halbkugelförmigen Gruppen vereinigt sind. System monosymmetrisch,  $a:b:c = 1,5160:1:1,3339$ .  $\angle \beta = 61^{\circ}28'$ . Beobachtete Flächen  $c = 0P(001)$ ,  $p = \infty P(110)$  und  $r = P\infty(101)$ , seltener  $o = \frac{1}{2}P(112)$ , ausnahmsweise  $a = \infty P\infty(100)$  und  $\pi = \infty P2(210)$ . Vorherrschend  $c$  und  $p$ . Die Flächen sind häufig uneben, daher die goniometrischen Bestimmungen unsicher. Zur Grundlage der Berechnung dienten die Werthe  $c:p = 73^{\circ}20'$ ,  $p:p = 73^{\circ}48'$  und  $c:r = 53^{\circ}8'$ . Die Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene. Auf  $c$  sind die Auslöschungsrichtungen parallel den Diagonalen der rhombischen Tafeln; ein Achsenbild ist etwa  $30^{\circ}$  seitlich von der Normale auf  $c$  im stumpfen Winkel  $\beta$  sichtbar. 2. *Labile Form* oder

(1) Bull. soc. chim. [2] 30, 161. — (2) Dasselbst, [2] 30, 129; das Referat über die Originalarbeit (Ber. 1877, 1499), welches sich im JB. f. 1877, 699 findet, enthält mehrere Irrthümer. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 609. — (4) JB. f. 1875, 520 u. 522.

$\beta$ -Dibrompropionsäure ( $\beta\beta$  Tollens) vom Schmelzpunkt  $51^\circ$ . Die aus salpeters. Lösung (nur äußerst selten) erhaltenen Krystalle sind vierseitige Säulchen mit einer Endfläche, deren sämtliche Kantenwinkel nahezu rechte sind. System monosymmetrisch,  $a:b:c = 0,9682:1:?$ ,  $\angle\beta = 88^\circ 11'$ . Beobachtete Flächen  $c = 0P(001)$  und  $p = \infty P(110)$ . Mittlere Winkel  $c:p = 86^\circ 41,5'$  und  $p:p = 88^\circ 7'$ . Von einer oder beiden Endflächen erstrecken sich häufig trichterförmige Hohlräume in das Innere der Säulchen. Die Krystalle werden im Sonnenlichte weiß und undurchsichtig, indem sie sich in die Modification vom Schmelzpunkt  $64^\circ$  verwandeln.

A. Dupré (1) versuchte durch gleichzeitige Einwirkung einer alkoholischen Lösung von *Natriumsulphydrat* und eines *Schwefelwasserstoffstroms* auf *Propionitril* zu einer Thiosulfopropionsäure  $C_2H_5 \cdot CS \cdot SH$  (2) zu gelangen, erhielt jedoch *Sulfopropionsäure*  $C_2H_5 \cdot CS \cdot OH$ . Wenn man nach 5 bis 6 tägigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler  $\frac{2}{3}$  des Alkohols abdestillirt, so sondert sich der Rückstand in eine obere Schicht, welche Natriumsulphydrat enthält und eine untere, welche alsbald erstarrt und hauptsächlich aus *sulfopropions. Natrium*  $C_2H_5 \cdot CS \cdot ONa + H_2O$  besteht. Dasselbe bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol durchsichtige Krystalle, welche ihr Krystallwasser im Vacuum verlieren und sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol löslich sind. Seine Lösung giebt mit Chlorbaryum einen in Wasser löslichen Niederschlag (das *Baryumsalz* wurde auch krystallisirt erhalten), mit Silbernitrat einen gelblichweißen, sich schnell zersetzenden, mit Bleiacetat einen weißen Nieder-

(1) Compt. rend. 88, 665; Bull. soc. chim. [2] 39, 393; J. pr. Chem. [2] 17, 350. — (2) Dupré bezeichnet in Uebereinstimmung mit Wurtz (Dictionnaire)  $C_nH_{2n+1}CS \cdot OH$  als *Sulfo*-,  $C_nH_{2n+1}CO \cdot SH$  als *Thio*- und  $C_nH_{2n+1}CS \cdot SH$  als *Thiosulfosäuren*. Bisher waren nur die Thioäuren und von den Sulfosäuren eine Anzahl von Amiden bekannt (vgl. besonders Bernthsen diesen JB. S. 744), von denen Dupré das Sulfoacetamid und Sulfopropionamid ebenfalls dargestellt hat.

schlag, der sich in der Kälte nicht zersetzt (Unterschied von Thiopropionsäure), mit Quecksilberchlorid einen gelblichweißen, wenig löslichen Niederschlag. Die Stellung des Schwefelatoms erschließt Dupré aus der Bildung eines schwefelhaltigen Destillats beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Phosphoroxychlorid. — Acetonitril giebt bei gleicher Behandlung *Sulfoessigsäure*.

V. v. Zotta (1) ließ wässrige *Jodkaliumlösung* auf  $\beta$ -*Dibrompropionsäure* einwirken, erhielt dabei aber keine Jodverbindung, sondern freies Jod und *Acrylsäure*.

E. Erlenmeyer (2) fand Seine (3) Angabe, wonach beim Schmelzen von *Acrylsäure* mit *Kalihydrat* Ameisensäure und Essigsäure entsteht und für welche Er die analytischen Belege mittheilt, auch dann bestätigt, wenn man nach Linnemann (4) verfährt, nämlich acryls. Natron in das schon schmelzende Kalihydrat einträgt. Eine Verkohlung findet hierbei nicht statt. Bei fortgesetztem Schmelzen vermindert sich die Menge der Ameisensäure schneller als die der Essigsäure. Erlenmeyer macht darauf aufmerksam, daß dem Eisenchlorid und Bleioxyd gegenüber die Acrylsäure sich völlig wie Essigsäure verhält.

E. Erlenmeyer (5) theilte in einer Abhandlung „Zur Geschichte der *Aethylenmilchsäure*“ Versuche mit, die Er zur Darstellung dieser Säure angestellt hat. Wie früher (6) aus nach Liebig's Methode dargestellter Fleischmilchsäure, so konnte Er jetzt auch aus nach Wislicenus' (7) Verfahren erhaltener Säure die Fleischäthylenmilchsäure von Wislicenus (8) nicht gewinnen, sondern fand in den alkoholischen Mutterlaugen von der Fällung des paramilchs. Zinks nur etwas gährungsmilchs. Zink neben einer stickstoffhaltigen Substanz. Nochmals nach Liebig dargestelltes fleischmilchs. Zink krystallisirte in seiner charakteristischen Form bis auf den letzten Tropfen. Erlen-

(1) Ann. Chem. **1882**, 102. — (2) Ann. Chem. **1881**, 376. — (3) Ber. 1877, 629, Anm. — (4) JB. f. 1878, 564; vgl. JB. f. 1877, 703. — (5) Ann. Chem. **1881**, 261. — (6) JB. f. 1871, 566; vgl. auch Klimenko, JB. f. 1876, 525. — (7) JB. f. 1878, 556. — (8) Dasselbst, 559.

meyer versuchte dann mit F. Fischer und A. Lipp die Darstellung der Aethylenmilchsäure aus Aethylencyanhydrin, nachdem schon Kayfser (1) hierbei unter Seiner Leitung *Hydracrylsäure* erhalten hatte. Erlenmeyer fand dies bestätigt und constatirte die vollkommene Identität der so erhaltenen Säure mit der aus  $\beta$ -Jodpropionsäure entstehenden Säure. Mit Jodwasserstoff erhitzt liefert sie, im Widerspruch mit der Angabe von Wislicenus (2),  $\beta$ -Jodpropionsäure. Sie lieferte das von Heintz (3) beschriebene charakteristische *Zinkcalciumdoppelsalz*. Neben Hydracrylsäure entsteht bei der Zersetzung des rohen Aethylencyanhydrins mit Salzsäure etwas Gährungsmilchsäure, deren Trennung sich durch die Unlöslichkeit ihres Zinksalzes in Alkohol leicht bewerkstelligen läßt. Erlenmeyer gelang es dann, *Aethylencyanhydrin* in reinem Zustande zu erhalten, indem Er gleiche Moleküle Aethylenoxyd und wasserfreier Blausäure in zugeschmolzenen Röhren mehrere Tage auf 50 bis 60° erwärmte, bis das Volum der Flüssigkeit, das sich bei dem Vereinigungsproceß um etwa  $\frac{1}{5}$  verminderte, constant blieb, dann mit Aether auszog und den Aetherauszug fractionirte. Das Aethylencyanhydrin ist eine farblose Flüssigkeit von sehr schwachem süßlichem Geruch und dem spec. Gewicht 1,0588 bei 0°. Bei — 15° ist es so dickflüssig wie Glycerin. In Wasser und Alkohol ist es in jedem Verhältniß löslich, wenig in Aether (2,3 Thl. in 100 Thl. von 15°), unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Es giebt sowohl bei der Zersetzung mit Salzsäure wie mit Natronlauge nur *Hydracrylsäure* und daneben *Acrylsäure*, ebenso wie nach Heintz (4) diese beiden Säuren gleichzeitig aus  $\beta$ -Jodpropionsäure durch Kalkhydrat entstehen. Endlich versuchte Erlenmeyer auch die Aethylenmilchsäure nach Linne-  
mann (5) durch Erhitzen von acryls. Natron mit einer Auflösung von Natronhydrat in verschiedenen Verhältnissen zu ge-

(1) Inauguraldissertation. — (2) JB. f. 1871, 563. — (3) JB. f. 1871, 564. — (4) JB. f. 1871, 557; Heintz bezeichnet bekanntlich die „Hydracrylsäure“ als Aethylenmilchsäure. — (5) JB. f. 1875, 523.

winnen. Allein auch hierbei wurde neben unveränderter Acrylsäure nur Hydracrylsäure erhalten.

Nach C. Böttinger (1) entsteht aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäure dieselbe Thiomilchsäure wie aus Brentraubensäure (2). Hiernach sind die Angaben von Schacht zu berichtigen (3).

M. Nencki (4) giebt an, daß der Milchsäuretrichloräthylidenäther  $\text{CH}_3\text{-CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CCl}_3$  (5) leicht erhalten wird, indem Chloralhydrat in der äquivalenten Menge syrupförmiger Milchsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und ein dem des Chlorals ungefähr gleiches Gewicht englischer Schwefelsäure zugesetzt wird. Die Flüssigkeit wird trübe und erwärmt sich beträchtlich und nach Wassersatz scheidet sich der Aether als ein Oel aus. Er wird gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet (wobei er meistens krystallinisch erstarrt) und destillirt (Siedepunkt 218 bis 220° bei 714 mm Druck).

L. Claisen und J. Shadwell (6) haben die lange discutierte Frage der Formel der Pyrotraubensäure durch Synthese derselben zu Gunsten der Wichelhaus'schen (7) Formel  $\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$  zum Abschlusse gebracht. Die Pyrotraubensäure entsteht bei successiver Einwirkung von Salzsäure auf Acetylcyanid und ist demnach als Acetylameisensäure aufzufassen. Das erste Einwirkungsproduct der Salzsäure ist das Amid  $\text{CH}_3\text{-CO-CONH}_2$ . Zur Darstellung desselben versetzt man durch Eiswasser sorgfältig abgekühltes Acetylcyanid (8) allmählich mit der einem Mol. Wasser genau entsprechenden Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1,20. Die Mischung erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche auf porösen Platten getrocknet, aus Benzol umkrystallisirt und durch Sublimation gereinigt wird. Das Amid löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol,

(1) Ber. 1878, 1561; Böttinger nennt die in Rede stehende Säure „Sulfomilchsäure“. — (2) JB. f. 1876, 527. — (3) JB. f. 1864, 368. — (4) J. pr. Chem. [3] 17, 239. — (5) Wallach und Heymer, JB. f. 1876, 476. — (6) Ber. 1878, 620 und 1568. — (7) JB. f. 1867, 408. — (8) Nach Hübner (JB. f. 1861, 486; f. 1862, 242) dargestellt.



aus welchem es in wohl ausgebildeten klaren Prismen oder Tafeln krystallisirt; schwieriger wird es von kaltem Benzol und wasserfreiem Aether, leichter von heissem Benzol und wasserhaltigem Aether, ziemlich reichlich von Chloroform aufgenommen. Es schmilzt bei 124 bis 125° und sublimirt schon von 100° ab in weissen glänzenden benzoësäureähnlichen Prismen (1). Die Umwandlung des Amids in Pyrotraubensäure gelingt leicht durch Erwärmen mit einem geringen Ueberschuss verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade.

C. Clewing (2) hat eine Anzahl von Verbindungen der *Pyrotraubensäure* mit *Sulfiten* der *Alkalien* und *alkalischen Erden* beschrieben. 1. *Natronverbindungen*. Aus einer Mischung von Pyrotraubensäure und einer frisch bereiteten Lösung von *neutralem* schwefl. Natron krystallisirte das Salz  $C_6H_4O_2Na + HSO_3Na + H_2O$ . Dasselbe ist in kaltem Wasser leicht löslich (100 Thl. Wasser lösen 26,6 Thl. trockenes Salz). Die Lösung wird durch Chlorbaryum nicht gefällt, ausser auf Zusatz von Ammoniak. Starke Säuren machen schweflige Säure frei. Unter etwas anderen Umständen wurde das Salz  $2(C_6H_4O_2Na + HSO_3Na) + 3H_2O$  in mehreren cm langen Säulen erhalten. Es ist schwerer löslich als das erste Salz und verliert sein Krystallwasser schwieriger. Aus Pyrotraubensäure und *saurem* schwefl. Natron wurde das Salz  $C_6H_4O_2 + HSO_3Na$  erhalten. Dasselbe zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von schwefliger Säure. Es konnte durch Zusatz der entsprechenden Menge Natronlauge *nicht* in ein Salz mit 2 Atomen Na verwandelt werden, vielmehr krystallisirte aus der Mischung *neutrales* schwefl. Natron aus. Dagegen gelang es sehr leicht, jenes Salz, und zwar das mit 1 Mol.  $H_2O$ , durch einfaches Zusammengießen von Natriumdisulfitlösung und Pyrotraubensäure zu erhalten (3). 2. *Kaliverbindungen*. Aus einer

(1) Wahrscheinlich identisch mit dem Amid ist der von Fileti (JB. f. 1875, 510) beobachtete, bei 120° schmelzende Körper. — (2) J. pr. Chem. [3] 27, 241. — (3) Clewing giebt nicht an, wann sich aus dem sauren Sulfit das Salz mit 1 Na und wann das mit 2 Na bildet.

concentrirten, mit überschüssiger Pyrotraubensäure versetzten Lösung von *neutralem* schwefl. Kali schieden sich nach einigen Tagen stark lichtbrechende Octaëder der Formel  $C_6H_4O_6 + HSO_3K$  aus (100 Thl. Wasser lösen bei  $17^\circ$  44,9 Thl. des Salzes). Die Lösung derselben entwickelte beim Kochen schweflige Säure und hinterließ einen dicken Syrup, welcher nach längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure die Zusammensetzung  $2C_6H_4O_6K + HSO_3K$  besaß. Aus der Mutterlauge des ersten Salzes, welche mit einem großen Ueberschuß von neutralem schwefligsaurem Kali versetzt wurde, krystallisirte nach etwa acht Tagen das Salz  $C_6H_4O_6K + HSO_3K + H_2O$ . 100 Thl. Wasser lösen bei  $17,5^\circ$  32,6 Thl. des trockenen Salzes. Aus einer Mischung von *saurer* schwefl. Kali mit überschüssiger Pyrotraubensäure bildet sich in concentrirter Lösung das Salz  $C_6H_4O_6 + HSO_3K$ , aus verdünnter  $C_6H_4O_6K + HSO_3K$ . 3. *Kalksalz*. Leitet man in ein Gemisch von gelöstem und ausgeschiedenem pyrotraubens. Kalk, wie es durch Eintragen von aufgeschlämmtm kohlens. Kalk in Pyrotraubensäure erhalten wird, schweflige Säure bis zur Lösung des Ganzen und verdunstet im Vacuum, so scheiden sich feine Nadeln der Verbindung  $2C_6H_4O_6 \cdot Ca \cdot SO_3H + 3H_2O$  ab. Dieselbe ist in Wasser sehr leicht löslich und ungemein beständig: 50 procentige Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein; auf Zusatz von 66 procentiger Säure scheidet sich Gyps aus, der Geruch nach schwefliger Säure tritt jedoch erst beim Erwärmen auf. Mit Chlorbaryum entsteht keine Fällung. Wurde schweflige Säure in eine verdünnte klare Lösung von pyrotraubens. Kalk geleitet, so bildeten sich gleichzeitig zu Warzen vereinigte Körnchen von der Formel  $(C_6H_4O_6)_2Ca + 4C_6H_4O_6 \cdot Ca \cdot SO_3H + 24H_2O$  und feine Nadeln von der Formel  $(SO_3H)_2Ca + 4C_6H_4O_6 \cdot Ca \cdot SO_3H + 15H_2O$ , welche durch kaltes Wasser getrennt werden konnten (von dem ersteren Salz lösen 100 Thl. Wasser bei  $17^\circ$  4,1 Thl., von dem letzteren 143 Thl.). 4. Die *Strontianverbindung*  $C_6H_4O_6 \cdot Sr \cdot SO_3H + 5H_2O$  scheidet sich als voluminöser Krystallbrei beim Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von pyrotraubens.

Strentian ab. Durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser wird sie in kleinen Octaëdern erhalten. Das Salz ist in heissem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem, die Lösung wird durch Kochen nicht zersetzt und giebt mit Chlorbaryum keine Fällung. Concentrirte Säuren bewirken aber Entwicklung von schwefliger Säure. 5. Leitet man schweflige Säure in eine Lösung von pyrotraubens. Baryt, so scheidet sich nichts aus und beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt ein dicker Syrup. Löst man diesen in kochendem Wasser, so krystallisirt beim Erkalten das *Barytsalz*  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{BaSO}_3\text{H}$ . Das Salz ist sehr beständig. 100 Thl. Wasser lösen bei  $17^\circ$  1,7 Thl., bei  $100^\circ$  7,5 Thl. desselben. — Clewing sieht durch die beschriebenen Verbindungen und insbesondere durch die Salze  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 \cdot \text{HSO}_3\text{Na}$  und  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3\text{HSO}_3\text{K}$  die Uebereinstimmung der Pyrotraubensäure mit dem Verhalten der Ketone und Aldehyde gegenüber den Disulfiten als erwiesen an.

H. Beckurts und R. Otto (1) haben die bereits von Wichelhaus (2), Klimenko (3), Böttinger (4) und Richter (5) studirte Reaction zwischen *Brenztraubensäure* und *Phosphorchlorid* aufs neue untersucht. Zunächst stellten Sie durch Einwirkung von Phosphorchlortri (2 Mol.) auf  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure (3 Mol.) das *Chlorid der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure* dar und erhielten dasselbe als eine zwischen  $105^\circ$  und  $115^\circ$  übergehende, stechend riechende Flüssigkeit, welche durch Wasser schnell in  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure, durch Alkohol in bei  $155^\circ$  bis  $160^\circ$  siedenden Aether und durch Ammoniak in bei  $116^\circ$  bis  $117^\circ$  schmelzendes Amid übergeführt wurde. Sie ließen dann Pyrotraubensäure allmählich zu 5 Thl. Phosphorchlorid fließen, wobei Salzsäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas Acetylchlorid entwich, vervollständigten die Auflösung des Phosphorchlorids durch Erwärmen und destillirten dann. Durch Eingießen des bis  $180^\circ$  Uebergehenden in Alkohol und Zusatz von Kochsalz

(1) Ber. 1878, 886. — (2) JB. f. 1867, 408. — (3) JB. f. 1870, 655. —

(4) JB. f. 1878, 562. — (5) In der JB. f. 1877, 668 angeführten Abhandlung.

wurde bei 155 bis 160° siedender  $\alpha$ -Dichlorpropionsäureäther erhalten (13,2 g aus 60 g Pyrotraubensäure).

N. Sokoloff (1) hat, wie Menschutkin aus Deesen nachgelassenen Schriften mittheilt, das mit der Brenstraubensäure isomere *Glycerinsäureanhydrid*  $C_3H_4O_3$  beobachtet. Dasselbe scheidet sich aus Glycerinsäure, die bei 100° concentrirt ist, nach mehreren Monaten als krystallinische, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Masse aus. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser bildet es dünne sechskantige Nadeln. In kaltem Alkohol und siedendem Aether ist es unlöslich. Von kochendem Wasser bedarf 1 Thl. 646,8 Thl. zur Lösung; es wird dadurch nur sehr langsam in die Säure übergeführt, schneller durch Kalkmilch. Beim Erhitzen auf 200 bis 250° zersetzt sich das Anhydrid unter Verbreitung des beim Erhitzen von Weinsäure auftretenden Geruches.

Nach Petrieff (2) ist die aus der Dibrommalonsäure entstehende *Dioxy-malonsäure* (3) mit der *Mesoxalsäure* identisch, welche demnach nicht  $CO(COOH)_2$ , sondern  $C(OH)_2(COOH)_2$  ist. Das einzige von Deichsel (4) beschriebene Salz, welches sich nur auf die erstere Formel beziehen läßt, das Ammoniak-salz, ist wahrscheinlich nicht das Ammoniak-salz der Säure, sondern ihres Monamids; wenigstens zeigt die durch Zersetzung des Mesoxalsäureäthers mit *Ammoniak* entstehende Verbindung dieselben Eigenschaften. Ein den übrigen Salzen, also der Säure  $C(OH)_2(COOH)_2$  entsprechendes Ammoniak-salz erhält man durch Sättigen der Säure mit Ammoniumcarbonat und Verdunsten über Schwefelsäure als teigartige klebrige Masse, welche sich allmählich in weiße, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Krystallnadeln umwandelt. Einen directen Beweis für obige Formel der Mesoxalsäure liefert die Bildung von *Diacet-mesoxalsäureäthyläther* beim Erwärmen von Mesoxalsäureäther mit 2 Mol. Acetylchlorid. Die Verbindung krystallisirt in langen

(1) Ber. 1878, 679 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 33, 376 (Corresp.). —

(2) Ber. 1878, 414 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 33, 376 (Corresp.). —

(3) JB. f. 1874, 579. — (4) JB. f. 1864, 689.

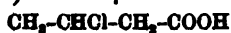
weißen Nadeln und schmilzt, sich theilweise zersetzend, bei  $145^{\circ}$ . Mit schwacher alkoholischer Kalilauge zersetzt liefert sie *Diacetmesochalsäure*, bei  $130^{\circ}$  schmelzende Nadeln. Die *Alkalisalze* derselben sind leicht löslich und krystallisirbar, die *Silber-* und *Bleisalze* unlösliche Niederschläge. Petrieff hat ferner *Oxymalonsäure*, theils durch Behandlung von Dioxymalonsäure mit Natriumamalgam, theils von Monobrommalonsäure mit Silberoxyd dargestellt und mit *Tartronsäure* identisch gefunden. *Monobrommalonsäure* wird durch Reduction von Dibrommalonsäure, aber nur in sehr geringer Menge erhalten (2,5 Proc.), da der größte Theil in Malonsäure übergeht. Sie krystallisirt aus Aether in kurzen dicken zerfließlichen Nadeln. Ihre Salze sind leicht löslich und krystallisirbar. Das *Baryumsalz* krystallisirt über Schwefelsäure in großen quadratischen Tafeln, welche leicht verwittern; beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung zersetzt es sich unter Abscheidung von Brombaryum. Das *Silbersalz* fällt aus der Lösung des Baryumsalzes durch Silbernitrat in Flocken, welche allmählich krystallinisch werden; aus der wässerigen Säurelösung scheiden sich auf Zusatz von Silbernitrat nach einiger Zeit lange Nadeln von  $C_2H_2BrAgO_4$  aus. Das Silbersalz ist in viel Wasser löslich. Es schwärzt sich an der Luft, besonders beim Erwärmen. Der *saure Aethyläther* entsteht sogleich beim Auflösen der Säure in Alkohol, sowie beim Behandeln von alkoholischer Dibrommalonsäurelösung mit Natriumamalgam. Er krystallisirt aus wässriger Lösung in zerfließlichen Nadeln. Sein *Baryumsalz* bildet warzenförmige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, sein *Silbersalz* lange perlmutterglänzende, schwer lösliche Nadeln, welche allmählich Bromsilber abscheiden. Beim Erhitzen von dibromessigsa. Silber mit Wasser auf  $100^{\circ}$  wurde nicht, wie Perkin und Duppa (1) angeben, Bromglycolsäure, sondern *Glyoxylsäure* erhalten; durch Behandlung von Dibromessigsäure mit Cyan-

(1) JB. f. 1858, 286; vgl. JB. f. 1866, 375.

kaliun und Erhitzen des Productes mit Kalilauge erhielt Petrieff Tartronsäure.

A. Fitz (1) empfiehlt in einer Fortsetzung Seiner (2) Untersuchungen über Schizomycetengährung zur Darstellung von *Buttersäure* Kartoffelstärke mit *Bacillus subtilis* in Gährung zu versetzen. Auf 2 l Wasser verwendet man 100 g Stärke, 0,1 g phosphore. Kali, 0,02 g schwefels. Magnesia, 1 g Salmiak und 50 g kohlens. Kalk. Zur Gewinnung des Ferments wird die eine oder andere verschiedener Pflanzen (Erbsen, Reis, Rüben, Schilfrohr, Zuckerrohr, Heu) mit Wasser gewaschen, das Waschwasser mit Glycerin und Nährsalzen versetzt, 5 bis 15 Minuten gekocht (worunter die Dauersporen von *Bacillus subtilis* nicht leiden) und 2 Tage lang auf 40° erwärmt. Die Buttersäuregährung ist bei 40° in 10 Tagen vollendet, die Stärke ist völlig verschwunden. Obige Menge lieferte als Producte 1,0 g Alkohol, 34,7 g Buttersäure, 5,1 g Essigsäure und 0,38 g Bernsteinsäure.

L. Balbiano (3) stellt  $\beta$ -Monochlorbuttersäure :



dar durch Einleiten von Chlor im Sonnenlichte in Gährungsbuttersäure, die auf 90 bis 95° erwärmt wird, bis zur berechneten Gewichtszunahme. Die rohe Chlorbuttersäure ist direct nicht zu reinigen, sondern vermittelst ihres Aethyläthers, der durch Einwirkung von Alkohol und Salzsäuregas auf das Rohproduct und Fractioniren gewonnen wird. Der  $\beta$ -Monochlorbuttersäureäther ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche unter 741 mm Druck bei 168 bis 169° (4) siedet, noch bei -20° flüssig bleibt und durch Wasser leicht zersetzt wird. Spec. Gewicht bei 0° 1,072. Bei der Zersetzung des Aethers mit Barythydrat oder alkoholischer Kalilösung entsteht vorwiegend feste, bei 70,5 bis 71,5° schmelzende *Crotonsäure*

(1) Dingl. pol. J. 222, 557 aus Ber. 1878, 42. — (2) JB. f. 1877, 1019. — (3) Gazz. chim. ital. 9, 90; Ber. 1878, 848 (Corresp.). — (4) Die niedriger und höher siedenden Fractionen enthalten wenig resp. mehr Chlor als der Formel entspricht, woraus Balbiano auf die Abwesenheit isomerer Verbindungen schließt.

$\text{CH}_3\text{-CH-CH-COOH}$ , daneben in geringer Menge die flüssige  $\beta$ -Oxybuttersäure  $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-COOH}$ , wodurch die Constitution der gechlorten Säure festgestellt ist. Durch Einwirkung von überschüssigem weingeistigem Ammoniak auf den Chlorbuttersäureäther erhielt Balbiano das Amid der  $\beta$ -Amidobuttersäure, dessen Chloroplatinat orangefarbene, in Alkohol und Aether kaum lösliche, in heißem Wasser lösliche Tafeln bildet.

Derselbe (1) hat auf dieselbe Art aus Isobuttersäure den Monochlorisobuttersäureäther  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} \text{Cl} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  dargestellt und beschreibt denselben als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 148,5 bis 149,5° corrigirt (2) bei 749 mm Druck und dem spec. Gewicht 1,0619 bei 0°. Durch Wasser, besonders siedendes, wird er schnell zersetzt. Bei der Einwirkung der Hydrate der Alkalien oder alkalischen Erden entstehen gleichzeitig drei Säuren, nämlich vorwiegend Oxyisobuttersäure  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C(OH)-COOH}$ , identisch mit der von Markownikoff (3) beschriebenen Säure, eine flüssige ungesättigte Säure (wahrscheinlich Methacrylsäure  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C-COOH}$ ) und eine zweibasische Säure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$ , welche bei der Behandlung der schwefels. Lösung des (vom entstandenen Alkohol vorher befreiten) Reactionproductes mit Aether als amorpher weißer Niederschlag ausfällt. Diese Säure, welche Balbiano Dibutylactinsäure nennt und als ein alkoholisches Anhydrid der Oxyisobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C=O-C=O(CH}_3)_2$  auffasst, ist in Wasser leicht löslich und

$$\begin{array}{c} \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array}$$

hinterbleibt beim Verdunsten als amorphe, leimartige Masse. In Alkohol ist sie sehr wenig, in Aether nicht löslich. Sie beginnt bei 120° sich zu zersetzen. Das Bleisalz  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Pb}$  (bei 100°)

(1) *Gazz. chim. ital.* 8, 371; *Ber.* 1878, 1698 (Corresp.). — (2) Vgl. Anm. (4) auf vorhergehender Seite. — (3) *J.B. f.* 1870, 657.

fällt aus der wässrigen Säurelösung durch Bleiacetat als weißer gelatinöser Niederschlag. Das *Natronsalt*  $C_8H_{12}O_5Na_2$  ist eine glasige zerfließliche Masse. Aus seiner Lösung wird durch doppelte Zersetzung das *Silbersalt* als gelatinöser weißer Niederschlag, das *Kupfersalt* als hellblauer Niederschlag erhalten.

E. Duvillier (1) erhielt *Aethyloxybuttersäureäther*



durch Behandlung von  $\alpha$ -Brombuttersäureäther mit alkoholischer Lösung von Natriumäthylat als angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 168 bis 174° und durch Verseifung desselben *Aethyloxybuttersäure*  $CH_3-CH_2-CH(OC_2H_5)COOH$ . Dieselbe ist eine ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch und leicht saurem Geschmack. Ihre Salze sind fast alle amorph und in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das *Silbersalt* krystallisirt im Vacuum in Warzen, die sich am Lichte schnell schwärzen. Der *Methyläther*, aus dem Natronsalt durch Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol dargestellt, ist eine bei 156 bis 158° siedende Flüssigkeit. Das *Aethyloxybutyramid*  $CH_3-CH_2-CH(OC_2H_5)-CONH_2$  entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Aethyläther und krystallisirt aus Wasser in glänzenden Tafeln, welche bei 68 bis 69° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. *Methyloxybuttersäureäthyläther* wurde aus Brombuttersäureäther mittelst Natriummethylat erhalten, jedoch vermischt mit Methyloxybuttersäuremethyläther (in Folge der Einwirkung des als Lösungsmittel dienenden Methylalkohols). Durch Verseifung entsteht die *Methyloxybuttersäure*  $CH_3-CH_2-CH(OCH_3)-COOH$ , welche, ebenso wie ihre Salze, der Aethyloxybuttersäure gleicht. Auf analoge Art wurde aus Bromvaleriansäureäther *Aethyloxyvaleriansäureäther* und *Aethyloxyvaleriansäure* erhalten, deren Salze meistens in Wasser und Alkohol leicht löslich sind; das *Zinksalt*, eine harzige Masse, ist jedoch selbst in kochendem Wasser sehr wenig, löslich indess in Aether. Durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat (2 Mol.)

(1) Compt. rend. 66, 47 und 1026; 67, 981.



auf die gebromten Säuren stellte Du villier ferner *Thiooxybuttersäure* und *Thiooxyvaleriansäure* dar. Beide sind zähe Massen von widerwärtigem Geruch, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniß löslich, während Wasser nur die erstere mit Leichtigkeit löst. Von ihren Salzen sind die der Alkalien in Wasser und Alkohol leicht löslich, die der alkalischen Erden in Wasser weniger, in Alkohol wenig löslich, die der übrigen Metalle unlöslich.

M. Conrad und L. Limpach (1) haben eine bessere Methode (2) zur *Darstellung* einfach und zweifach organisch substituierter Acetessigäther aufgefunden, welche darin besteht, daß nicht Natrium im Acetessigäther gelöst wird, sondern die abgewogene Menge Natrium in dem 10 bis 12 fachen Gewicht absoluten Alkohols gelöst, nach der Abkühlung der Acetessigäther zugegeben und unmittelbar darauf die Halogenverbindung des einzuführenden organischen Restes zugesetzt wird. Je nach der Heftigkeit der Reaction geschieht letzteres in einzelnen Portionen oder auf einmal, wird gekühlt oder erwärmt. Die Umsetzung ist vollendet mit dem Verschwinden der alkalischen Reaction; alsdann wird der Alkohol abdestillirt, Wasser zugefügt und das obenauf schwimmende Oel fractionirt. Nebenproducte entstehen bei diesem Verfahren fast gar nicht. Der einfach substituirte Acetessigäther kann auf demselben Wege in einen zweifach substituirten umgewandelt werden; soll hierbei *dasselbe* Radical zum zweitenmal eingeführt werden, so ist die Reindarstellung des einfach substituirten Derivats häufig nicht erforderlich; in diesem Falle kann auch der Acetessigäther sofort mit einer Auflösung von 2 Atomen Na in Alkohol und 2 Mol. des organischen Haloïds behandelt werden. Conrad und Limpach belegen die Methode durch Beispiele, welche J. Wislicenus in einer angefügten Bemerkung noch vermehrt.

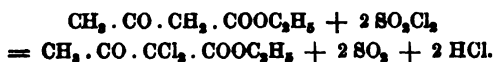
Nach H. Precht (3) nimmt durch Eis gekühlter Acetessigäther (4) annähernd 1 Mol. trockenes Ammoniakgas auf und

(1) Ann. Chem. **100**, 153. — (2) JB. f. 1877, 691. — (3) Ber. 1878, 1198. — (4) JB. f. 1876, 518; f. 1875, 515.

verwandelt sich dabei in eine weisse krystallinische Masse. Die durch Abgießen des flüssig bleibenden Antheils gereinigten Krystalle sind nach den Beobachtungen von Ulrich kurze dicke monokline Prismen, an denen vorzugsweise die Flächen  $-P$ ,  $0P$ ,  $\infty P$ , mitunter  $\infty P\bar{\infty}$ , untergeordnet  $\infty P\bar{\infty}$ ,  $\infty P$ ,  $P\bar{\infty}$ ,  $-P\bar{\infty}$  auftreten. Sie schmelzen bei 25 bis 28° und besitzen die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , sind demnach mit Geuther's (1) Aethylendimethylencarbonammoniak isomer. Ihre Bildung wird durch die Gleichung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{NH}_3 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  veranschaulicht.

Derselbe (2) theilte Seine in Gemeinschaft mit Oppenheim (3) ausgeführte Untersuchung über *Derivate des Acetessigäthers* und der *Dehydracetsäure* ausführlich mit. Neu beschrieben ist *dehydracets. Zink*  $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4)_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$ , ein krystallinischer, auch in heissem Wasser nur schwierig löslicher Niederschlag, welcher bei 140° wasserfrei wird, und *dehydracets. Silber*  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{Ag}$ , welches aus dem Natriumsalz durch Silbernitrat als ein gallertartiger Niederschlag fällt, der nach 10 bis 20 Minuten krystallinisch wird. Es läßt sich aus kochendem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren und wird so in langen weissen Nadeln erhalten, die sich am Licht nicht verändern. 100 ccm einer bei 18° gesättigten wässerigen Lösung enthielten 4,704 g des Salzes.

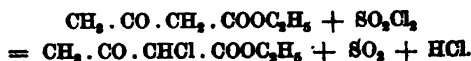
Läßt man nach F. Allihn (4) *Acetessigäther* so lange zu *Sulfurylchlorid* fließen, als noch eine Gasentwicklung (von Schwefligsäureanhydrid und Chlorwasserstoff) stattfindet, wozu auf 2 Mol. Sulfurylchlorid 1 Mol. Acetessigäther gehört, so besteht das Product fast ganz aus *Acetdichloressigäther* mit allen von Conrad (5) beschriebenen Eigenschaften:



(1) JB. f. 1845, 302. — (2) Inauguraldissertation, Göttingen, 1877. —

(3) JB. f. 1876, 572, 604, 758. — (4) Ber. 1878, 567. — (5) JB. f. 1877, 690.

Tropft man aber 1 Mol. Sulfurylchlorid in 1 Mol. Acetessigäther, so ist *Acetmonochloressigäther* das Product der Reaction :



Derselbe ist eine farblose, bei 193 bis 195° siedende Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 1,19 bei 14° gegen Wasser von 17,5° und einem ähnlichen augenreizenden Geruch wie der zweifach-gechlorte Aether. Alkoholische Kalilauge zersetzt ihn, analog dem letzteren, unter Bildung von Monochloressigsäure.

A. Claus und Fr. Callie's (1) studirten, in Fortsetzung der Untersuchungen des Ersteren (2) über Einwirkung von Cyankalium auf organische Haloïdverbindungen, die Reaction von *Cyankalium* auf *Dichlorbernsteinsäureäther* in alkoholischer Lösung. Wie erwartet wurde als Endproduct nach der Verseifung mit Kalihydrat oder Salzsäure Bernsteinsäure erhalten, aber es gelang nicht, die intermediären Producte (Dicyanbernsteinsäure und die von ihr derivirende vierbasische Säure) in reiner Form zu isoliren oder wenigstens sicherer als indirect nachzuweisen.

Die von F. Loydl (3) durch Erhitzen von Fumarsäure mit Natronlauge erhaltene *Aepfelsäure* ist, nach der nun vorliegenden ausführlicheren Mittheilung (4), von der natürlichen Aepfelsäure nicht allein durch ihre optische Inactivität verschieden. Sie bildet harte weisse, aus mikroskopischen Nadeln und Säulen bestehende Krystallkrusten, welche neben Wasser weniger leicht als die natürliche Säure zerfließen. Sie schmilzt zwischen 132 und 136°, beginnt bei 178° Gasbläschen zu entwickeln und zerfällt bei etwa 200° in Wasser und Fumarsäure, ohne Maleinsäure zu liefern. Die nicht zu verdünnte, bis zur alkalischen Reaction mit Kalkhydrat versetzte Lösung giebt beim Kochen oder Eindampfen, häufig aber nicht immer, einen krystallinischen Niederschlag (5). Eine so erhaltene Fällung besaß die Formel

(1) Ber. 1878, 495. — (2) Dieser Bericht S. 320. — (3) JB. f. 1876, 538. — (4) Ann. Chem. 1899, 80; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 54. — (5) Der natürlich äpfels. Kalk hat keineswegs, wie oft angenommen wird, die Eigenschaft, in kaltem Wasser löslich und in heißem unlöslich zu sein.

$C_4H_4CaO_5 + H_2O$ . Das *neutrale Calciumsalz* löst sich nicht, wie das der natürlichen Aepfelsäure, durch Salpetersäure, aber durch die freie Säure in das *saure Calciumsalz*  $C_4H_4CaO_5, C_4H_4O_5 + H_2O$  überführen. Dieses saure Salz bildet harte Krusten, welche aus mikroskopischen farblosen quadratischen Tafeln bestehen. Das *Bleisalz* fällt auch aus sehr verdünnten Lösungen der Säure durch Bleiacetat als weißes Pulver, das sich in überschüssigem Acetat löst und beim Kochen mit Wasser zu einer durchsichtigen Gallerte erweicht. Ueber Schwefelsäure getrocknet entspricht es der Formel  $2C_4H_4PbO_5 + 3H_2O$ . Das *Silbersalz* wird aus der Lösung des *sauren Ammoniumsalzes*, des einzigen in großen Krystallen zu erhaltenden Salzes, durch Silbernitrat als weißer feiner amorpher Niederschlag abgeschieden, welcher über Schwefelsäure getrocknet der Formel  $3C_4H_4Ag_2O_5 + 2H_2O$  entspricht. Das *Natriumsalz* und *Kupfersalz* sind amorph, das *Baryumsalz* ist anfangs syrupös, setzt aber später krystallinische Warzen ab. Das *Zinksalz* liefert einen weißen, strahlig-krystallinischen Rückstand, in welchem undeutliche Nadeln erkennbar sind. — Am Schlusse wird gezeigt, wie durch die Auffassung der inactiven Aepfelsäure aus Fumarsäure (1) als einer Mischung zweier gleich stark aber entgegengesetzt drehender Aepfelsäuren der Hypothese von van't Hoff (2) Rechnung getragen werden könne.

O. R. Jackson und H. B. Hill (3) theilten eine Untersuchung der *Mucobromsäure* (4) mit. Zur Erzielung einer möglichst hohen Ausbeute an dieser Säure (70 Proc. der theoretischen) empfiehlt es sich, zu der unter Wasser befindlichen Pyroschleimsäure die berechnete Menge Brom möglichst rasch und ohne Abkühlung zuzufliessen zu lassen, die durch die Reaction fast bis zum Sieden erhitzte Flüssigkeit eine Viertelstunde im Sieden zu erhalten und alsdann zur Krystallisation über freiem Feuer

(1) Welche verschieden ist von der von Kekulé (JB. f. 1860, 257) aus Monobrombernsteinsäure und vielleicht auch von der von Pasteur (JB. f. 1852, 391) aus optisch-inactiver Asparaginsäure erhaltenen Säure. — (2) In der JB. f. 1875, 9 angeführten Abhandlung. — (3) Ber. 1878, 289 u. 1871. —

(4) JB. f. 1878, 608.

einzudampfen. Die Säure schmolz bei 120 bis 121°. Obwohl ihre Salze unbeständig sind, so konnte doch das *Baryumsalz*  $(C_4HBr_2O_3)_2Ba$  (im Vacuum getrocknet) durch Behandeln von Mucobromsäure mit Wasser und kohlen. Baryt bei 50 bis 60° und Abkühlen der Lösung in weissen rhombischen Täfelchen erhalten werden. Es ist leicht löslich. Die Lösung zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Kochen schnell unter Entwicklung von Bromacetylen. Das *Silbersalz*  $C_4HBr_2O_3Ag$  fällt aus der kalt bereiteten Lösung des Kalksalzes auf Zusatz von Silbernitrat in feinen verfilzten Nadeln aus. Es ist auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und schwärzt sich am Licht. Der *Aethyläther*  $C_4HBr_2O_3 \cdot C_2H_5$  wird durch Sättigen der alkoholischen Säurelösung mit Salzsäure und Füllen mit Wasser zuerst als ein Oel erhalten, das später erstarrt. Aus Alkohol umkristallisiert bildet er weisse rhombische Säulen, die bei 50 bis 51° schmelzen und sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform lösen. — Kocht man die Mucobromsäure mit Barythydrat, so tritt eine Zersetzung ein, welche Schmelz und Beilstein (1) durch die Gleichung :



darstellen. Die hierbei entstehende Säure (welche Schmelz und Beilstein „*Muconsäure*“ nennen) hat jedoch die Zusammensetzung (2)  $C_3H_4O_4$  und ist *Malonsäure*, deren Bildung, da gleichzeitig Ameisensäure entsteht, durch die Gleichung :



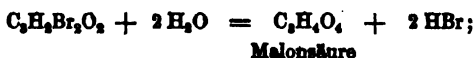
ausgedrückt werden kann. Jedoch nur ein Theil der Mucobromsäure zerfällt so, ein anderer und um so kleinerer, je mehr Barythydrat angewendet wurde, liefert Bromacetylen und Kohlensäure. Die genauere Untersuchung zeigt, dass auch die Bildung der Malonsäure erst eine secundäre Reaction ist. Trägt man nämlich Mucobromsäure (2 Mol.) in einen Brei von Barythydrat (3 Mol.) und Wasser ein, so verschwinden die Baryt-

(1) JB. f. 1865, 397. — (2) Schmelz und Beilstein haben keine C- und H-Bestimmung ausgeführt.

krystalle und an deren Stelle treten neue Krystalle eines Barytsalzes auf, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol permutterglänzende Blättchen von der Formel  $(C_3HBr_2O_2)_2Ba$  darstellt. Es ist demnach *dibromacryls. Baryum*. Die Bildung der *Dibromacrylsäure* erfolgt nach der Gleichung:



(Die Ameisensäure wurde nachgewiesen.) Die freie Dibromacrylsäure, aus dem Barytsalz durch Salzsäure und Aether abgeschieden, bildet kleine rhombische Säulen, die bei 83 bis 84° schmelzen, stark blasenziehend wirken und sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, etwas schwerer in Benzol löslich sind. Beim Uebergießen mit Wasser schmilzt sie zu einem Oel, das sich in mehr Wasser auflöst. Die Säure ist fast geruchlos und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen nur langsam. Das *Silbersalz*  $C_3HBr_2O_2Ag$  bildet lange breite Nadeln, die sich aus heissem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen. Das *Bleisalz*  $(C_3HBr_2O_2)_2Pb$  ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und bildet blätterige rhombische Krystalle. Beim Kochen mit Barythydrat zerfällt die Dibromacrylsäure in Bromacetylen, Kohlensäure und Malonsäure (siehe oben). — Wird die von den Krystallen des dibromacryls. Baryts abfiltrirte Lösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, so hinterläßt dieser eine bei 104° schmelzende Substanz, welche wahrscheinlich als eine Verbindung  $(C_3H_2Br_2O_4)$  von Dibromacrylsäure mit einer aus ihr entstehenden Säure *Brompropionsäure*  $C_3HBrO_2$  anzusehen ist. Die Salze der letzteren, welche noch genauerer Untersuchung bedarf, sind sehr explosiv. Das Barytsalz entwickelt beim Kochen mit Wasser Bromacetylen und Kohlensäure. Jackson und Hill stellen für die Spaltungen der Dibromacrylsäure folgende Gleichungen auf:



Wird Mucobromsäure mit überschüssigem Phosphorpentabromid auf 110 bis 115° erwärmt und das Reactionsproduct mit Wasser zersetzt, so fällt ein bald krystallinisch erstarrendes Oel nieder. Die Krystalle sind sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w. löslich, lassen sich aber durch Ausfrieren aus Alkohol reinigen und bilden dann lange weisse, concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 53 bis 54°. Sie sind *Brommucobromsäure*  $C_4HBr_2O_5$ . Die Säure löst sich in Alkalien unter merkwürdigen Farbenercheinungen. Löst man die alkoholische Lösung in Barytwasser eintropfen, so entsteht eine tief indigblaue Lösung, die rasch in grün, dann in röthlichgelb übergeht und zuletzt einen gelben Niederschlag fallen läßt. Die durch die Bildung der Brommucobromsäure wahrscheinlich gemachte Anwesenheit einer Hydroxylgruppe in der Mucobromsäure findet Bestätigung in der Bildung einer *Acetylmucobromsäure*  $C_4HBr_2O_5 \cdot C_2H_3O$  beim Erhitzen von Mucobromsäure mit Acetylchlorid auf 120°. Auf Zusatz von Wasser fällt ein Oel, das bald krystallinisch erstarrt. Nach der Reinigung schmilzt die nadelförmig krystallisirende Verbindung bei 53 bis 54°; sie ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich.

Nach E. J. Maumené (1) beruhen die reducirenden Eigenschaften der alkoholischen Kalilösung auf dem Gehalt an dem Kaliumsalz einer eigenthümlichen Säure, der *Dihydrodedsäure* (*Acide dihydrodedique*)  $C_4H_7KO_4$ , welches sich bei längerem Aufbewahren der Lösung in dunkeln krystallinisch-körnigen Massen ausscheidet und durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Beihülfe von Kohle leicht farblos erhalten werden kann. Das Salz wird bei 100° wasserfrei. An feuchter Luft ist es zerfließlich; es besitzt einen sehr schwachen, etwas bitteren Geschmack. Seine concentrirte Lösung giebt mit allen Metallsalzen ein Magma, die verdünnte giebt mit Eisenoxydsalzen einen gelblichweissen, mit Silbersalzen einen hellgelben, sich schnell schwärzenden Niederschlag. Mit Platinchlorid entsteht

(1) Compt. rend. 88, 890.

Kaliumplatinchlorid unter gleichzeitiger Gasentwicklung, mit Goldchlorid eine braune Lösung, die nach einiger Zeit Gold abscheidet. Chromalaun bewirkt einen im Ueberschufs leicht löslichen Niederschlag.

R. Anschütz (1) liefs zur Darstellung des noch unbekannten *Maleinsäureäthers* maleins. Silber auf überschüssiges Aethyljodid einwirken, erhielt aber hierbei denselben Körper wie bei der gleichzeitig ausgeführten Reaction mit fumars. Silber, d. h. *Fumarsäureäther* vom Siedepunkte  $218,5^{\circ}$  (2). Beide Aether geben, mit einer Lösung der berechneten Menge Kalihydrat in Alkohol übergossen, sofort eine Abscheidung von fumars. Kali.

Wie W. Stadel (3) mittheilt, hatte Fr. Gail (4) eine eingehendere Untersuchung der von A. Strecker (5) aus Glyoxal, Blausäure und Salzsäure erhaltenen *Traubensäure* unternommen. Die synthetische Säure stimmte in der Form ihrer Krystalle mit der natürlichen überein, dieselben verwitterten jedoch unter gewöhnlichen Umständen *nicht*. Die entwässerte Säure schmolz bei  $198^{\circ}$  (natürliche bei  $201^{\circ}$ ). Bei dem Versuche, die synthetische Säure vermittelt ihres Natriumammoniumsalzes in Rechts- und Linksweinsäure zu zerlegen, schieden sich anfänglich stets grofse monokline Krystalle ohne hemiëdrische Flächen aus, deren Lösung *inactiv* war, erst in der Mutterlauge erschienen die rhombischen Krystalle mit hemiëdrischen Flächen der beiden Salze mit  $4\text{H}_2\text{O}$ . Genau dieselbe Erscheinung zeigte gewöhnliche Traubensäure. Sie erinnert an ältere Beobachtungen von Fresenius (6), Delffs (7) und Mitscherlich (8).

E. Schmidt und R. Sachtleben (9) haben ihre (10) Untersuchung der *Isobutylmaleinsäure* mit den Details mitgetheilt. Ihre Absicht, vom Malonsäureäther aus durch Einwir-

(1) Ber. 1878, 1644. — (2) Vgl. Laubenheimer, JB. f. 1872, 515. — (3) Ber. 1878, 1752. — (4) Der Verfasser ist inzwischen verstorben. — (5) JB. f. 1868, 535. — (6) Ann. Chem. Pharm. 53, 230. — (7) JB. f. 1850, 380. — (8) Berzelius' JB. 22, 332. — (9) Ann. Chem. 133, 87; Arch. Pharm. [3] 13, 193. — (10) JB. f. 1877, 712.



kung von Methyljodid und Zink zu einer Oxyvaleriansäure

$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  zu gelangen, um aus dieser dann

durch Wasserabspaltung die Angelicasäure  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{C} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$

darzustellen, konnten Sie nicht verwirklichen, da das Methyljodid auf den Malonsäureäther nicht einwirkte. Sie gingen daher von der Isobutylameisensäure aus, deren Darstellung Sie ausführlich beschreiben, führten diese in einfach gebromte Säure über und verwandelten letztere mit Hilfe concentrirter Kalilauge in Oxyisobutylameisensäure. Ueber die Isobutylameisensäure und ihre noch wenig untersuchten Verbindungen geben Schmidt und Sachtleben Folgendes an. Die Isobutylameisensäure siedet bei  $175^{\circ}$  unter 754,8 mm Druck. Das spec. Gewicht ist bei  $17,4^{\circ}$  0,93087. Sie ist optisch inactiv. Die Salze derselben sind frisch dargestellt fast geruchlos, beim Aufbewahren nehmen sie jedoch nach kurzer Zeit den Geruch der Valeriansäure an, indem sie sich theilweise in basisches Salz verwandeln. Sie fühlen sich theilweise fettig an und reagiren in wässriger Lösung meistens schwach sauer. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind sehr leicht, die Metallsalze schwierig löslich. Letztere sind im Allgemeinen in der Kälte löslicher als in der Wärme, so daß kalt gesättigte Lösungen beim Erwärmen einen Theil des Salzes ausscheiden, um es beim Erkalten wieder zu lösen; werden die Lösungen aber längere Zeit auf etwa  $100^{\circ}$  erwärmt, so bleibt beim Abkühlen eine reichliche Menge von basischem Salz ungelöst (1). Das *Kalium-* und *Natriumsalz* erstarren im Vacuum allmählich zu einer steifen Gallerte, welche sich schließlic in eine weißse hygroscopische Masse verwandelt. Das *Ammoniumsalz* erleidet schon bei der Verdunstung Zersetzung. Das *Calciumsalz*  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$  wird durch gelindes Eindampfen oder freiwilliges Verdunsten seiner Lösung in wohl ausgebildeten langen nadelförmigen Krystallen erhalten, die

(1) Die gleiche Neigung zur Bildung basischer Salze zeigt die normale Valeriansäure (Lieben und Rossi, JB. f. 1871, 588).

nur langsam verwittern. In höherer Temperatur schmilzt es und zersetzt sich. Seine Lösung kann ohne Abscheidung basischen Salzes eingedampft werden. Das *Baryumsalz* zeigte die von Erlenmeyer und Hell (1) beschriebenen Eigenschaften. Das *Mangansalz*  $(C_4H_9O_2)_2Mn + 2H_2O$  bildet, durch Verdunsten der Lösung im Vacuum abgeschieden, große glänzende, rötlich schimmernde fettige Blättchen. Es ist in der Kälte löslicher als in der Wärme. Ebenso verhält sich das *Zinksalz*  $(C_4H_9O_2)_2Zn + 2H_2O$ , welches aus wässriger Lösung beim Verdunsten im Vacuum in großen glänzenden Blättern krystallisiert. Das *Kupfersalz*  $(C_4H_9O_2)_2Cu$  fällt als grüner Niederschlag beim Vermischen einer verdünnten Lösung von isobutylameisensaurem Kali mit Kupfersulfat, das Filtrat giebt beim Verdunsten dasselbe Salz in dunkelgrünen, würfelförmigen Krystallen. Schüttelt man eine Lösung von Kupferacetat mit überschüssiger Isobutylameisensäure, so wird sie fast ganz entfärbt, während dunkelgrüne Öeltropfen (wahrscheinlich eine Lösung des Kupfersalzes in der freien Säure) sich abscheiden, die sich bei längerem Kochen oder weiteren Zusatz von Kupferacetat in das obige Salz verwandeln. *Isobutylameisensäure* bildet wohlausgebildete glänzende octaëdrische Krystalle ohne Krystallwasser  $C_{10}H_{24}N_2O_2$ ,  $C_5H_{10}O_2$  (2). Der *Methyläther*  $C_5H_9O_2CH_3$  siedet bei 116 bis 117° unter 763,8 mm Druck und hat das spec. Gewicht 0,8855 bei 17°. Der *Aethyläther* siedet bei 134 bis 135° und stimmt auch in den übrigen Eigenschaften mit der Beschreibung von Frankland und Duppa (3) überein. Durch 4 bis 5stündiges Erhitzen desselben mit dem 10 bis 20fachen Volumen eines Gemisches von wässrigem und alkoholischem Ammoniak auf 120° wurde das *Isobutylameisensäureamid*  $C_5H_9O.NH_2$  erhalten; es bildet seideglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche sublimierbare Blättchen vom Schmelzpunkt 135°. Das *Isobutylameisensäureanilid*  $C_5H_9O.NHC_6H_5$

(1) JB. f. 1871, 580. — (2) Vgl. Stalman, JB. f. 1868, 521. —

(3) JB. f. 1867, 896.

wird durch zweitägiges Kochen gleicher Moleküle Anilin und Isobutylameisensäure und darauf folgende Destillation erhalten. Das bei 300° übergehende Anilid bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder heißem Petroleumäther lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 100°. Es ist in heißem Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. — Die *Bromisobutylameisensäure*, die aus derselben dargestellte *Amidoisobutylameisensäure* (*Isopropylglycocoll*) und *Oxyisobutylameisensäure*  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} > \text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$  zeigten in ihrem Verhalten keine bemerkenswerthen Verschiedenheiten von den von Fittig und Clark (1) aus gewöhnlicher Valeriansäure bereiteten Verbindungen; nur wurde der Schmelzpunkt der Oxyssäure bei 82° und der Wassergehalt ihres Kalksalzes = 3 1/2 Mol. gefunden. *Oxyisobutylameisensäure-Aethyläther* ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 175°. Phosphortrichlorid wirkt darauf nicht einfach wasserentziehend, wie auf die Aether der Dimethoxalsäure u. s. w. (2), sondern unter Bildung chlorhaltiger Producte. Rauchende Salzsäure bei 140 bis 150° und Phosphorsäureanhydrid zersetzen die Oxyisobutylameisensäure unter Bildung brauner harzartiger Körper. Unterwirft man aber die Säure der Destillation, am besten nach vorherigem 6 stündigem Erhitzen auf 200° im zugeschmolzenen Rohre, so destillirt bei 220 bis 240° eine bereits im Kühler erstarrende Substanz, welche zwar die Zusammensetzung der Angelicasäure besitzt, aber gegen verdünnte Alkalien sich indifferent verhält und daher als eine dem Lactid homologe Verbindung aufzufassen ist. Dieses *Valerolactid*  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$  krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen weißen Nadeln, welche bei 136° schmelzen und sublimirt werden können. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

W. v. Miller (3) wiederholte und bestätigte Versuche von Neubauer (4), welcher *Valeriansäure* aus Gährungsamylalkohol mit übermangans. Kali oxydirt und als Reactionsproduct

(1) JB. f. 1866, 818. — (2) Frankland und Duppa, JB. f. 1865, 883.  
— (3) Ber. 1878, 1526. — (4) JB. f. 1858, 544.

neben Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Buttersäure eine *Angelicasäure* erhalten hatte, die sich bei der Destillation des Oxydationsgemisches mit Schwefelsäure in fester Form im Kühler absetzte. Von der Voraussetzung ausgehend, daß bei dieser Oxydation zuerst eine Oxyvaleriansäure entstehe, welche dann durch Wasserabspaltung in Angelicasäure übergehe, vermied v. Miller bei einem ferneren Versuch die Anwendung von überschüssiger Schwefelsäure, destillierte die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf ab und zog den Rückstand mit Aether aus. Dieser hinterließ eine nach längerem Stehen über Schwefelsäure erstarrende Säure, deren Barytsalz die Zusammensetzung von *hydroxyvalerians. Baryum* besaß. Diese Hydroxysäure ist weder identisch mit der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxybuttersäure von Rohrbeck (1), noch mit der  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Oxybuttersäure von Frankland und Duppa (2). Ebenso ist die aus ihr entstehende *Angelicasäure* von den bekannten Säuren verschieden. Sie krystallisirt monoklin, schmilzt bei 69,5 bis 70° und giebt ein *Baryumsalz*, welches 2 Mol. Krystallwasser enthält. Durch besondere Versuche wies v. Miller (3) nach, daß sie aus der in der Valeriansäure aus Gährungsamylalkohol enthaltenen Isobutylameisensäure hervorgeht und betrachtet sie demnach als *Dimethylacrylsäure*  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$ , die Oxysäure als  $\beta$ -Oxyisobutylameisensäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$  (4).

E. Schmidt und J. Berendes (5) theilten Ihre (6) Untersuchung der *flüchtigen Säuren des Crotonöls* ausführlich mit. Eine Abweichung von Geuther und Fröhlich's (7) Angaben über die *Tiglinssäure* finden Schmidt und Berendes nur in dem *Baryumsalz*, welches Sie in kleinen blätterigen, zu Warzen gruppirten Krystallen, bisweilen jedoch auch in compacterer Gestalt und von der Formel  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$  erhielten. Es verwittert leicht. Das *Calciumsalz*  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Ca}$

(1) JB. f. 1877, 692. — (2) JB. f. 1865, 880. — (3) Ber. 1878, 2216. — (4) Vgl. Schmidt und Sachtleben, diesen JB. S. 716. — (5) Ann. Chem. 1891, 94; Arch. Pharm. [3] 18, 218. — (6) JB. f. 1877, 715. — (7) JB. f. 1870, 672.

+ 3H<sub>2</sub>O bildet Blättchen oder kleine weiße undurchsichtige, sternförmig vereinigte Nadeln und ist in Wasser weit weniger löslich als das Baryumsalz. Dasselbe Salz wurde aus der Säure aus  $\alpha$ -Methylbetaoxybuttersäure (1) erhalten. Die Ausbeute an Tiglinsäure fanden Schmidt und Berendes viel geringer als Geuther und Fröhlich.

M. Conrad (2) hat Seine (3) schon früher ausgesprochene Ansicht über die Identität der  $\beta$ -Acetopropionsäure CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH mit der Levulinsäure von Tollens und v. Grote (4) bestätigt gefunden. Die Acetopropionsäure wird am vortheilhaftesten dargestellt durch Erhitzen des Acet-succinsäureäthers mit dem doppelten Volum verdünnter Salzsäure, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Bei der darauf folgenden Destillation geht zwischen 200 und 210° Acetopropionsäureäther und bei 235 bis 245° die freie Säure über. Die zum Vergleich dienende Levulinsäure wurde aus Rohrzucker mittelst Salzsäure bereitet (5). Beide Säuren siedeten bei 239° (uncorrigirt) und besitzen bei 15° das spec. Gewicht 1,135 gegen Wasser von 15°. Ferner war bei der

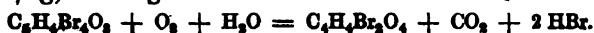
|                   | Temperatur | der Brechungs-<br>exponent $n_D$ | das Dispersions-<br>vermögen $\delta_n$ |
|-------------------|------------|----------------------------------|-----------------------------------------|
| Acetopropionsäure | 18°        | 1,4449                           | 0,0064                                  |
| Levulinsäure      | 17,5°      | 1,4452                           | 0,0064.                                 |

Der Lösungscoefficient der Silbersalze ergab sich zu 0,87 bis 0,89 bei 20 bis 22°. Das Calciumsalz enthielt 2 Mol. H<sub>2</sub>O.

Nach P. Tönnies (6) absorbiert Pyroschleimsäureäther trockene Bromdämpfe unter Verflüssigung. Vollendet man nach 12 Stunden die Einwirkung durch Zusatz von flüssigem Brom

(1) Rohrbeck, JB. f. 1875, 516. — (2) Ber. 1878, 2177. — (3) In der JB. f. 1877, 691 angeführten Abhandlung. — (4) JB. f. 1874, 604; f. 1875, 589 und 794; f. 1877, 714. — (5) 500 g Zucker werden mit 1 l Wasser und 250 g roher Salzsäure auf dem Wasserbade unter Ersetzung des verdunstenden Wassers so lange erwärmt, bis sich keine braunen flockigen Absätze mehr zeigen, die klare Lösung dann möglichst stark eingedampft und wiederholt mit Aether geschüttelt. Der Aetherrückstand wird destillirt, wobei gegen 70 g bei 230 bis 250° siedender Säure resultiren. — (6) Ber. 1878, 1085.

bis zur Bothfärbung der dickflüssigen Masse und entfernt den Ueberschuß durch schweflige Säure, so erstarrt das Product nach 10 bis 14 Tagen im Exsiccator krystallinisch. Das so erhaltene *Pyroschleimsäureäthertetrabromid*  $C_5H_2Br_4O_3$ ,  $C_5H_2$  schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 46 bis 48° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Reductionsmittel regeneriren Pyroschleimsäureäther. Ebenso absorbt Pyroschleimsäure die Dämpfe von trockenem Brom unter Bildung von *Pyroschleimsäuretetraabromid*  $C_5H_2Br_4O_3$ . Dasselbe krystallisirt aus mit Ligroin versetztem Aether in gut ausgebildeten farblosen Krystallen, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform und Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. Durch heißes Wasser wird es zersetzt. Reductionsmittel bewirken Rückbildung von Pyroschleimsäure, Oxydationsmittel (Chromsäurelösung) Bildung von Dibrombernsteinsäure und Kohlensäure:



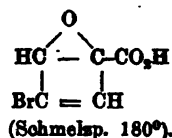
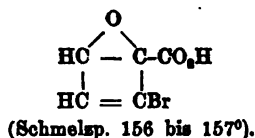
Eine der letzteren ähnliche Zersetzung bewirkt Bromwasser. Das Tetrabromid schmilzt bei 159 bis 160° unter Zersetzung; es entweichen Brom und Bromwasserstoff und es sublimirt eine bei 180° schmelzende bromhaltige Säure in schönen Nadeln. Alkoholische Kalilauge führt das Tetrabromid in *Dibrompyroschleimsäure*  $C_5H_2Br_2O_3$  über, welche aus heißem Wasser in kleinen, bei 184 bis 186° schmelzenden und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimirenden Schuppen krystallisirt. Sie ist sehr beständig; von kochender Chromsäurelösung wird sie nicht angegriffen und giebt erst bei einigem Kochen mit Silbernitrat und rauchender Salpetersäure Brom ab.

R. Schiff und G. Tassinari (1) stellten *Pyroschleimsäureätherdibromid* dar durch Behandlung in Essigsäure gelösten Pyroschleimsäureäthers (2) mit 1 Mol. Brom. Durch Wasser

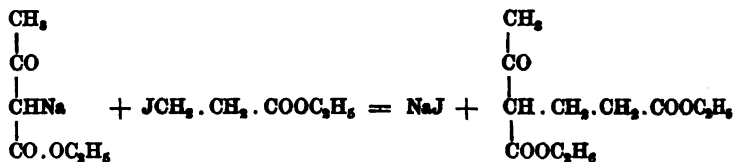
(1) Gazz. chim. ital. 8, 297; Ber. 1878, 842 und 1840 (Corresp.). —

(2) Zur Aetherificirung der Pyroschleimsäure rathen Schiff und Tassinari, die Säure nur in dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols zu lösen und mit Salzsäure zu sättigen. Nach 12 Stunden wird destillirt, wobei erst der Alkohol, dann der Pyroschleimsäureäther übergeht, welcher in der Vorlage sogleich zu großen farblosen oder schwach gelblichen Krystallen erstarrt.

ausgefällt bildet das Dibromid ein gelbes Oel. Bei der Zersetzung desselben mit concentrirter alkoholischer Kalilösung entstehen gleichzeitig zwei isomere *Monobrompyroschleimsäuren*  $C_5H_5BrO_3$  von dem Schmelzpunkte 156 bis 157° und 180°. Die erstere ist in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisirt in dünnen weißen Nadeln, die letztere löst sich kaum in kaltem und nur wenig in heissem Wasser und bildet glänzende Schuppen. Kocht man die bei 156 bis 157° schmelzende Säure anhaltend mit salzsäurehaltigem Wasser, so wird sie immer weniger löslich und verwandelt sich allmählich in die bei 180° schmelzende Säure. Schiff und Tassinari halten es für möglich, daß die beiden Säuren die resp. Formeln besitzen :

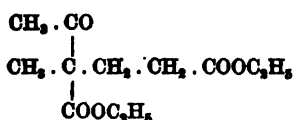


J. Wislicenus und L. Limpach (1) bewirkten die *Synthese der Glutarsäure* oder *normalen Pyroweinsäure*, indem Sie  $\beta$ -Jodpropionsäureäther auf Natriacetessigäther einwirken ließen und den hierbei nach der Gleichung :



entstehenden *Acetglutarsäureäther* (eine farblose, bei 271 bis 272° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,0575 bei 14,1° gegen Wasser von 17,5°) mit alkoholischem Kali zersetzten. Die erhaltene Glutarsäure schmolz bei 96° und stimmte auch sonst mit der bekannten überein. — In analoger Weise erhält man aus  $\beta$ -Jodpropionsäureäther und Methylnatriacetessigäther den  $\alpha$ -*Methylacetglutarsäureäther* :

(1) Ann. Chem. 1893, 128.

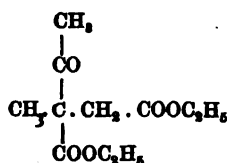


eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 280 bis 281° und dem spec. Gewicht 1,043 bei 20° gegen Wasser von 17,5°. Er zersetzt sich mit alkoholischer Kalilauge leicht unter Bildung von Essigsäure und  $\alpha$ -Methylglutarsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ . Diese



ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sie schmilzt bei 76°. Das Zinksalz ist eine zähe amorphe Masse, das Silbersalz  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag}_2\text{O}_4$  ein weißer amorpher, sehr beständiger Niederschlag.

G. Kressner (1) stellte durch Einwirkung von Methyljodid auf Natracetsuccinsäureäther  $\alpha$ -Methylacetsuccinsäureäther



dar als farblose, schwach riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 263° und dem spec. Gewicht 1,067. Bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge liefert er in Uebereinstimmung mit der Theorie, ebenso wie der  $\beta$ -Methylacetsuccinsäureäther (2), gewöhnliche Brenzweinsäure.

Th. Morawski (3) hat die Citramalsäure genauer untersucht. Darstellung: Monochlorcitramalsäure wird in 10 procentiger Lösung bis zum Aufhören der Gasentwicklung mit Zink behandelt und die Entchlörung durch Zusatz von Salzsäure beendet. Die Lösung setzt beim Reiben der Gefäßwand das krystallinische Zinksalz der Citramalsäure ab, welches fein zerrieben unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Das einge-

(1) Ann. Chem. 1882, 185. — (2) Conrad, JB. f. 1877, 691. —

(3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, 670.



dampfte Filtrat krystallisirt nach einigen Tagen über Schwefelsäure. Die so erhaltene Säure bildet grofse, etwas hygroskopische Krystalle, welche bei  $119^{\circ}$  schmelzen und dann erst nach längerem Stehen wieder erstarren. Höher erhitzt verflüchtigt sie sich, fast ohne sich zu färben. Das Destillat besteht aus Citraconsäureanhydrid und Wasser. Sie ist hiernach verschieden von der Glutansäure (1), der Itamalsäure (2) und der Oxypyroweinsäure Demarçay's (3). *Salze der Citramalsäure.* Das *neutrale Ammoniumsalz* krystallisirt über Schwefelsäure aus syrupösen Lösungen in kleinen Nadeln. Das *saure* und *neutrale Natriumsalz* konnten nicht krystallisirt erhalten werden. Alkohol scheidet es in Tropfen aus. Das *neutrale Calciumsalz*  $C_5H_6CaO_5 + 2H_2O$  fällt aus concentrirten Lösungen des Ammonsalzes durch concentrirte Chlorcalciumlösung als dicker flockiger Niederschlag, der sich beim Auswaschen zum gröfsten Theile löst. Es verliert das Krystallwasser erst bei  $160^{\circ}$ . Vermischt man verdünnte Lösungen von citramals. Ammon und Chlorcalcium, so bleibt die Lösung klar, scheidet aber beim Kochen ein sehr schwerlösliches schuppiges *Calciumsalz*  $2C_5H_6CaO_5 + 3H_2O$  aus, welches bei 100 bis  $130^{\circ}$  wasserfrei wird. Unter dem Mikroskop erscheint das Salz in sechsseitigen (mit circa  $120^{\circ}$ ) oder rhombisch begrenzten doppeltbrechenden Kryställchen. Das *saure Calciumsalz*  $(C_5H_7O_5)_2Ca + 5H_2O$  scheidet sich aus concentrirten Lösungen in lockeren, aus mikroskopischen flachen Nadeln gebildeten Krystallisationen aus. Das *neutrale Baryumsalz*  $C_5H_6BaO_5$  ist ein sprödes Gummi, welches erst bei  $200^{\circ}$  wasserfrei wird, bei starkem Erhitzen sich zu einer äufserst voluminösen Masse aufbläht. Das *saure Baryumsalz*  $(C_5H_7O_5)_2Ba + 2H_2O$  bildet harte Krystallkrusten. Es ist in Wasser leicht löslich und wird schon bei  $100^{\circ}$  wasserfrei. Das *neutrale Magnesiumsalz*  $C_5H_6MgO_5$  ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bleibt beim Eindampfen zunächst als amorphe Masse zurück,

(1) Markownikoff, JB. f. 1876, 550. — (2) Swarts, JB. f. 1867, 470. — (3) JB. f. 1876, 551.

welche jedoch bei abermaligem Erwärmen mit Wasser, sowie auch durch Alkohol körnig krystallinisch wird. Es wird erst bei  $180^{\circ}$  völlig wasserfrei. Das *neutrale Zinksalz*  $C_6H_6ZnO_6 + 2H_2O$  ist das oben erwähnte; es wird auch aus Gemischen von Zinksulfat und löslichen citramals. Salzen erhalten, bisweilen erst durch besondere Anregung der Krystallisation. Unter dem Mikroskop erscheint es in kleinen glänzenden Kryställchen. Es wird erst bei  $180^{\circ}$  ganz wasserfrei und zersetzt sich schon bei  $190^{\circ}$ . Das *neutrale Bleisalz*  $2C_6H_6PbO_6 + 7H_2O$  scheidet sich aus gemischten Lösungen von Bleiacetat und citramals. Ammoniak erst nach längerem Stehen in harten Krystallkrusten ab. Es verliert das Krystallwasser schon über Schwefelsäure. Das *basische Bleisalz*  $C_6H_6PbO_6 + PbO + 3H_2O$  fällt aus citramals. Ammon durch basisches Bleiacetat als flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag (äußerst feine mikroskopische Nadeln), der sich im Ueberschuß beider Salze löst. Es hält bei  $100^{\circ}$  noch  $\frac{1}{2}H_2O$  zurück. Das *Silbersalz*  $C_6H_6Ag_2O_6$  ist sehr beständig und scheidet beim Abkühlen der kochenden wässerigen Lösung Wasser in mikroskopischen Nadelchen aus. Beim Erhitzen verpufft es.

A. Saytzeff (1) hat die Isomerie des *Diäthylcarbinoljodürs* mit der Jodwasserstoffverbindung des aus diesem Jodür vermittelt alkoholischer Kalilauge erhaltenen *Amylens* (2) durch Ueberführung beider Jodüre in Cyanüre und die entsprechenden *Capronsäuren* bestimmt nachgewiesen. Schon in der Einwirkung einer weingeistigen Cyankaliumlösung auf die beiden Jodüre zeigt sich ein charakteristischer Unterschied. Während nämlich Diäthylcarbinoljodür bereits beim Erwärmen im Wasserbade mit Cyankalium reagirt, erfordert die Darstellung der Cyanverbindung aus dem jodwasserstoffs. Amylen 48 stündiges Erhitzen auf  $110$  bis  $120^{\circ}$  in zugeschmolzenen Röhren. Die Unterschiede der beiden Capronsäuren, von denen diejenige aus

(1) Ann. Chem. **193**, 349; Ber. 1878, 511 (Corresp.). — (2) Wagner und Saytzeff, JB. f. 1875, 280.

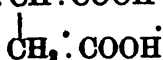
Diallylcarbinoljodür mit der *Diäthyllessigsäure* von Frankland (1) identisch ist, während die andere von Saytzeff *Methylpropyllessigsäure* genannt wird, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

|                | Diäthyllessigsäure                                                                                                                                                                                    | Methylpropyllessigsäure                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Freie Säure    | Siedepunkt 190° bei 756,5 mm Druck.<br>Spec. Gew. gegen Wasser von 0° { bei 18° 0,9855<br>Ausdehnungscoefficient } 0,00095.<br>zwischen 0° und 18°                                                    | Siedepunkt 193° bei 748 mm Druck.<br>Spec. Gew. gegen Wasser von 0° { bei 18° 0,9414<br>Ausdehnungscoefficient } 0,0008.<br>zwischen 0 und 18°                                                                                                                                            |
| Aethyl-äther   | Siedep. 151° bei 751,4 mm Druck.<br>Spec. Gew. gegen Wasser von 0° { bei 18° 0,8826<br>Ausdehnungscoefficient } 0,00089.<br>zwischen 0 und 18°                                                        | Siedep. 153° bei 751,4 mm Druck.<br>Spec. Gew. gegen Wasser von 0° { bei 18° 0,8670<br>Ausdehnungscoefficient } 0,00092.<br>zwischen 0° und 18°                                                                                                                                           |
| Silbersalz (2) | $C_6H_{11}O_2Ag$ . Krystallisirt aus heifs gesättigter Lösung in glänzenden Nadeln. Wird äusserst schwer von Wasser benetzt. 1 Theil löst sich bei 100° in 131 Thl. Wasser bei 20° in 209,4 „ „       | $C_6H_{11}O_2Ag$ . Krystallisirt aus heifs gesättigter Lösung in kürzeren und weniger glänzenden Nadeln. Wird sehr schwer von Wasser benetzt. 1 Theil löst sich bei 100° in 111,8 Thl. Wasser bei 20° in 215,6 „ „                                                                        |
| Baryumsalz     | $(C_6H_{11}O_2)_2Ba$ . In Wasser und in Alkohol äusserst leicht löslich. Scheidet sich aus wässriger Lösung in krystallinischen Rinden, aus alkoholischer in Nadeln oder kugeligen Aggregaten aus.    | $(C_6H_{11}O_2)_2Ba$ . In Wasser und Alkohol leicht löslich. Hinterbleibt beim Verdunsten bei der Lösungen als eine durchsichtige, gummiartige Masse.                                                                                                                                     |
| Calciumsalz    | $(C_6H_{11}O_2)_2Ca$ . Scheidet sich aus wässriger wie alkoholischer Lösung als durchsichtige gummiartige Masse ab. Ist in beiden Medien leicht löslich, die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur zu. | $(C_6H_{11}O_2)_2Ca$ . Hinterbleibt aus wässriger Lösung als Syrup, der allmählich krystallinisch wird. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden kurzen Prismen. In Wasser ist es leicht löslich und zwar leichter in kaltem als in heissem. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich. |

(1) JB. f. 1865, 308. — (2) Da fast alle Salze beim Eindampfen in der Wärme basische Salze abgeschieden, so wurden ihre Lösungen im Exsiccator verdunstet.

|                     | Diäthylsuccinsäure                                                                                                                                                                                                                                                    | Methylpropylsuccinsäure                                                                                                                                                                                      |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Bleisalz            | Aus wässriger Lösung in (wasserhaltigen?) prismatischen, salpeterähnlichen Krystallen, die bis zu sollangen Bündeln vereinigt sind. Die Krystalle sind äußerst weich und leicht schmelzbar, in Wasser schwer löslich. Sie zersetzen sich bei 160° schon beträchtlich. | Dünne, bis 2 Zoll lange, zu Bündeln vereinigte, wasserhaltige Krystalle. Sehr weich und noch leichter schmelzbar. Sie zersetzen sich bei 160° weniger stark.                                                 |
| Zinksalz            | (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Zn. Aus wässriger Lösung in prismatischen, bis 5 mm langen, zu Bündeln vereinigten Krystallen. Ziemlich leicht in kaltem, weniger in heißem Wasser löslich.                                             | (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Zn. Aus wässriger Lösung in kleinen, dicht an einander gewachsenen bündelförmigen Aggregaten. In kaltem Wasser leichter als in heißem löslich. |
| Kupfersalz (1)      | Blaue Niederschläge, die beim Erhitzen vollständiger ausfallen.                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                              |
| Quecksilberoxydsalz | Weiße Niederschläge.                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                              |
| Quecksilberoxydsalz | Weiße Niederschläge, die beim Erwärmen Quecksilber ausscheiden.                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                              |
| Eisenoxydsalz       | Grünlichweiße, sich schnell bräunende Niederschläge.                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                              |
| Eisenoxydsalz       | Gelber Niederschlag, in überschüssigem Eisenchlorid nicht löslich.                                                                                                                                                                                                    | Fleischrother Niederschlag, in überschüssigem Eisenchlorid mit rother Farbe löslich.                                                                                                                         |

C. Huggenberg (2) theilte Näheres über den *α*-Aethylacetsuccinsäureäther (3) mit. Alkoholische Kalilauge zersetzt denselben unter Bildung von Aethylbernsteinsäure C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH.CO<sub>2</sub>H

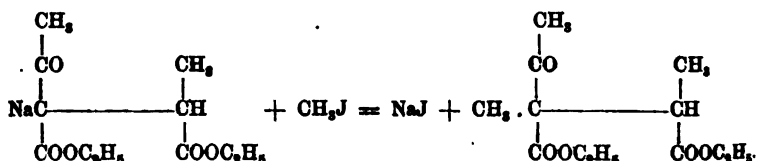


Diese krystallisirt, durch das Bleisalz gereinigt, in feinen, oft warzig verwachsenen, bis 4 mm langen Prismen, löst sich außerordentlich leicht in Wasser und Weingeist und reichlich auch in Aether. Sie schmilzt bei 98°. Die

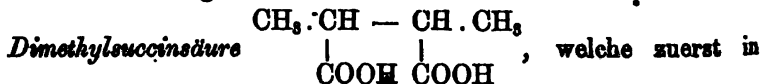
(1) Dieses und die folgenden Salze wurden aus dem Ammoniumsalz durch Fällung erhalten. — (2) Ann. Chem. 1872, 146 aus der Inauguraldissertation 1876. — (3) JB. f. 1875, 518.

*Alkalisalze*, saure und neutrale, sind unkrystallinisch, ihre Lösungen liefern mit den Salzen der schweren Metalle meist Niederschläge. Das *Baryumsalz* trocknet zu einem Gummi ein und wird aus seiner Lösung durch Alkohol als ein weißes Pulver gefällt, das bei 120° der Formel  $C_6H_8BaO_4$  entspricht. Das *Calciumsalz*  $C_6H_8CaO_4 + 2H_2O$  bildet farblose Prismen, das *Silbersalz*  $C_6H_8Ag_2O_4$  ein weißes, fast lichtbeständiges Pulver. Der *Aethyläther*  $C_6H_8(C_2H_5)_2O_4$  wurde durch Erwärmen der Säure mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure auf dem Wasserbade dargestellt und bildet ein schwach riechendes Oel vom Siedepunkt 222 bis 225°. In dem Verseifungsproduct des  $\alpha$ -Aethylacetsuccinsäureäthers wurde außerdem noch Essigsäure und eine bei 235 bis 245° siedende Säure ( $\beta$ -Acetopentylsäure?) nachgewiesen.

Fr. Hardtmuth (1) stellte *Dimethylacetsuccinsäureäther* dar, indem Er in mit dem gleichen Volumen Benzol verdünntem  $\beta$ -Methylsuccinsäureäther (2) ein Atom Natrium löste und auf das Reactionsproduct 1 Mol. Methyljodid einwirken ließ :



Der durch Zusatz von Wasser abgeschiedene Aether siedet nach dem Abdestilliren des Benzols und Fractioniren bei 270 bis 272°, besitzt einen schwachen Geruch und das spec. Gewicht 1,057 bei 27° gegen Wasser von 17,5° als Einheit. Durch alkoholische Kalilauge wird derselbe verseift. Die so entstehende

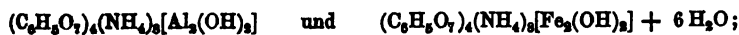


Form ihres in absolutem Alkohol unlöslichen Baryumsalzes abgeschieden, dann in das *Silbersalz*  $C_6H_8Ag_2O_4$  übergeführt und

(1) Ann. Chem. 1882, 142. — (2) Conrad, JB. f. 1877, 691.

aus diesem isolirt wurde, bildete anfangs einen farblosen Syrup, welcher über Schwefelsäure bald krystallinisch erstarrte. Einigemal aus Wasser umkrystallisirt, schmolz sie bei 165 bis 167°. Neben dieser Säure bildet sich bei der Verseifung des Aethers Essigsäure und eine zwischen 210 und 220° destillirende Säure (Acetopentylsäure?).

Ed. Landrin (1) untersuchte die Ursache der *Löslichkeit* der *Oxyde* und *Citrate in citronens. Ammonium*. Kalk oder Calciumcarbonat lösen sich in der Wärme in citronens. Ammoniak unter Austreibung von Ammoniak. Bei dem Erkalten scheidet sich neutraler citronensaurer Kalk aus, durch Concentriren der Mutterlauge kann auch der noch gelöste Rest abgeschieden werden, während citronensaures Ammoniak gelöst bleibt. Ebenso verhält sich Baryt und Strontian. Dagegen lösen sich Magnesia, Mangancarbonat, Kupfercarbonat sowie die Hydroxyde von Kobalt, Nickel, Aluminium und Eisen in Lösungen von Ammoniumcitrat unter Bildung von *Doppelsalzen*, welche über Schwefelsäure krystallisiren. So wurden erhalten: *Diammoniummagnesiumcitrat*  $(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_4Mg + 2H_2O$ , weisse Krystallkrusten ohne bitteren Geschmack, *Diammoniummangancitrat*  $(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_4Mn$ , *Diammoniumkobaltcitrat*  $(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_4Co + 2H_2O$ , *Diammoniumnickelcitrat*  $(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_4Ni + 2H_2O$ , *Diammoniumkupfercitrat*  $(C_6H_5O_7)_2(NH_4)_4Cu + H_2O$ . Die *Aluminium-* und *Eisenverbindung* sind etwas anders zusammengesetzt, nämlich nach den Formeln:



ihre Lösungen, sowie die des Magnesiumsalzes werden durch Phosphorsäure nicht gefällt.

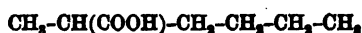
C. Haushofer (2) beschreibt die Krystallform des *schleimsauren Natriums*  $C_6H_5O_8Na_2 + 5H_2O$ . System asymmetrisch;  $a:b:c = 0,6008:1:1,3786$ .  $\alpha = 120^\circ 26'$ ,  $\beta = 90^\circ 31'$ ,  $\gamma = 110^\circ 37'$ . Farblose, ziemlich schnell verwitternde Krystalle von kurzsäulenförmigem Bau. Beobachtete Formen  $c = 0P(001)$ ,

(1) Compt. rend. 66, 1886. — (2) Zeitschr. Kryst. 2, 47.

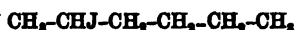
$a = \infty \bar{P} \infty (100)$ ,  $b = \infty \bar{P} \infty (010)$ ,  $p = \infty P' (110)$ ,  $d = \bar{P} \infty (01\bar{1})$ . Fläche  $p$  selten und sehr schmal. Ausserdem eine rauhe oder gewölbte Fläche  $x$ , wahrscheinlich in der Zone  $ab$ . Fundamentalwinkel:  $a:b = 65^\circ 35'$ ,  $a:c = 76^\circ 37'$ ,  $b:c = 57^\circ 6'$ ,  $p:b = 39^\circ 23'$ ,  $c:d = 71^\circ 24'$ . Spatbarkeit nicht zu beobachten. Durch  $x$  ein Achsenbild sichtbar; der dunkle Balken desselben schneidet die Kante  $xc$  unter etwa  $60^\circ$ . Auslöschungsrichtung auf  $a$  fast normal zur Kante  $ac$ , auf  $c$  die Kante  $ac$  unter etwa  $20^\circ$  schneidend.

Ueber die von Heinzelmann (1) untersuchte *Dehydroschleimsäure* (2) wurde früher berichtet.

O. Hecht und J. Munier (3) machten eine vorläufige Mittheilung über eine *Isoheptylsäure*  $C_7H_{14}O_2$ , welche Sie aus  $\beta$ -Hexyljodür durch Kochen mit Cyankalium und Verseifung des Nitrils erhielten. Die Säure siedet unter 745 mm Druck bei 211 bis 213°. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung zerfällt sie, wie Hecht und Munier aus den Analysen der erhaltenen Silbersalze schliessen, in Kohlensäure, Essigsäure und Buttersäure, weshalb derselben die Constitution:



und dem  $\beta$ -Hexyljodür die Constitutionsformel:

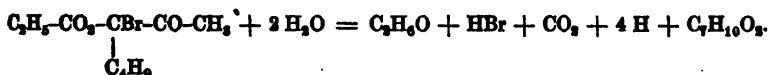


zuzuschreiben sei.

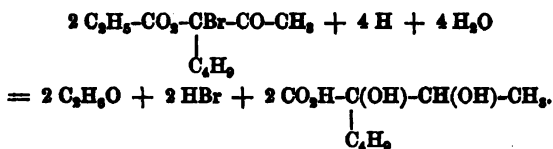
E. Demarçay (4) hat in Fortsetzung Seiner (5) Untersuchungen den *Isobutylacetessigäther* gebromt und dann mit alkoholischem Kali zersetzt. Die Producte der Reaction sind mannigfaltig, nämlich: 1) Ein bei 145° siedendes *Methylisocamylketon*  $C_7H_{14}O = CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ . 2) *Essigsäure* und *Capronsäure*. Diese Säuren sowie das Keton rühren her von der Einwirkung des Kalis auf Antheile des Isobutyläthers, welche der Bromirung entgangen sind. 3) Eine Säure

(1) Ann. Chem. 1882, 184. — (2) JB. f. 1876, 560. — (3) Ber. 1878, 1781. — (4) Compt. rend. 88, 1085 u. 1185. — (5) JB. f. 1877, 692.

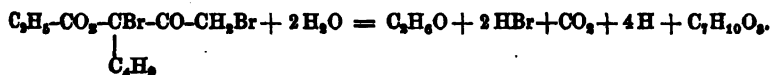
von der Formel  $3\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (acide heptique), entstehend nach der Gleichung :



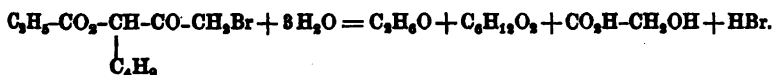
4) Eine Säure  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$ , welche als *Methylisobutylglycerinsäure* aufgefaßt werden kann und welche sich, gleichzeitig mit der vorigen, nach der Formel bildet :



5) Eine Säure  $3\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (acide oxyheptique), welche wir nach Demarçay's früherer Nomenclatur *Heptensäure* nennen und welche sich aus einem zweifach gebromten Isobutylacetessigäther bildet.:



6) *Glycolsäure*, welche sich aus einer anderen Monobromverbindung gleichzeitig mit Capronsäure bildet (1) :



Zur Darstellung und Trennung dieser Verbindungen verfährt man folgendermaßen. Isobutylacetessigäther, mit dem gleichen Gewicht Eis vermischt und auf  $-20^\circ$  abgekühlt, wird mit kleinen Mengen Brom behandelt, wobei die Temperatur nie über  $-5^\circ$  steigen darf. Wenn alles Brom eingetragen ist,

(1) Demarçay bemerkt hierzu, daß nur aus den monosubstituirten Acetessigäthern Säuren der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$  entstehen können, nicht aus den disubstituirten; so liefert der Aethylmethylacetessigäther mit Brom nur das Derivat  $\text{C}_3\text{H}_5\text{-CO}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{-CO-CH}_2\text{Br}$  und mit Kali behandelt nur Aethylmethyl-

essigsäure und Glycolsäure.



überläßt man die Flüssigkeit der Erwärmung, wobei sie sich bald entfärbt. Man gießt dann den gebromten Aether nach und nach in überschüssige concentrirte alkoholische Kalilauge und destillirt nach Beendigung der Reaction den Alkohol in einem Wasserdampfstrom ab. Mit dem Alkohol geht das Keton  $C_7H_{14}O$  über. Der Rückstand wird mit Salzsäure angesäuert, mit Wasser verdünnt und so lange destillirt, als das Destillat sauer reagirt. Dasselbe enthält die Capronsäure und Methylisobutylglycerinsäure, welche man nach der Abscheidung (durch Eindampfen mit kohlens. Natron und Ansäuern mit Schwefelsäure) durch Destillation trennt, wobei die letztere zurückbleibt. Die *Capronsäure* stimmt mit der von Rohn (1) aus Isobutylacetessigäther erhaltenen überein, gab jedoch ein *Calciumsalz* mit  $3H_2O$ , welches aus Alkohol in schönen Nadeln krystallisirte, und ein *Baryumsalz* mit  $2H_2O$ . Die *Methylisobutylglycerinsäure*, welche bei der Destillation als dicke, beim Erkalten feste braune Masse (Anhydrid?) zurückbleibt, bildet, aus ihren Salzen abgeschieden, eine ziemlich bewegliche, in Wasser, besonders heissem, lösliche Flüssigkeit. Beim Erhitzen liefert sie gummiartige Anhydride. Ihr *Baryumsalz* bildet kleine wasserfreie Nadeln, ebenso das aus Alkohol krystallisirte *Calciumsalz*; letzteres ist in heissem Wasser weniger löslich, als in kaltem, so daß eine bei  $10^\circ$  gesättigte Lösung sich in der Wärme in eine Gallerte verwandelt, die aus mikroskopischen, zu Kugeln vereinigten Nadeln gebildet ist. — Die übrigen Säuren befinden sich in dem salzsauren Destillationsrückstande. Man zieht denselben mit Aether aus und behandelt den Aetherrückstand mit kochendem Wasser, so lange dasselbe noch beim Erkalten Krystalle absetzt, befreit diese Krystalle von etwas beigemischter Methylisobutylglycerinsäure durch Absaugen, extrahirt sie dann zur Entfernung der Heptensäure mit Chloroform und krystallisirt sie einigemal aus kochendem Wasser um. Die so erhaltene *Säure*  $3C_7H_{10}O_2 + H_2O$  bildet flache, mehrere cm lange atlasglänzende Nadeln, welche bei  $151^\circ$

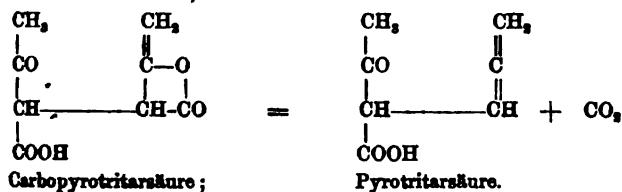
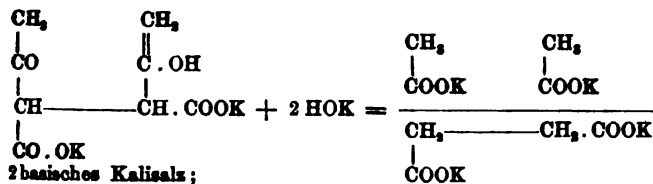
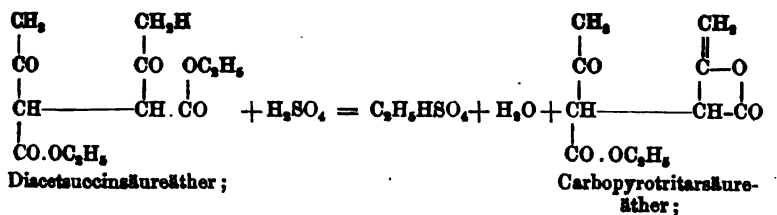
(1) JB. f. 1877, 688.

schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Mit Eisenchlorid giebt sie eine blafsbraune Färbung. Sie zersetzt Carbonate erst beim Erwärmen. Das in Wasser und Alkohol sehr lösliche *Baryumsalz* bildet kleine asbestartige Nadeln von der Formel  $C_{21}H_{30}BaO_7$ . Die *Heptensäure*  $3C_7H_{10}O_3 + H_2O$  wird leicht erhalten durch Zersetzung des zweifach-gebromten Methylisobutylglycerinsäureäthers mit alkoholischer Kalilösung. Sie bildet silberglänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt  $185^\circ$ . Phosphorchlorid verwandelt sie in ein gegen Wasser indifferentes Oel ( $C_7H_9OCl_2$ ?), welches bei  $21^\circ$  unter Zersetzung siedet. Mit Ammoniak giebt dasselbe ein entsprechendes *Amid*, welches bei  $251^\circ$  unter Zersetzung schmilzt. Alkohol löst das Oel, wie es scheint, zuerst unter Bildung von  $C_7H_9O_2Cl$ , denn auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein *Amid*  $C_7H_9O_2NH_2$  in langen feinen, bei  $87^\circ$  schmelzenden Nadeln; läßt man den Alkohol länger einwirken, wobei Erwärmung eintritt, so fällt nun Wasser den *Aether*  $C_7H_9O_2 \cdot OC_2H_5$ , welcher unter 10 cm Druck bei 129 bis  $130^\circ$ , unter gewöhnlichem Druck bei 230 bis  $240^\circ$  unter Zersetzung siedet.

G. Harrow (1) hat den *Diacetsuccinsäureäther* (2), dessen Darstellung Er genau beschreibt, der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure unterworfen. 20 g des Aethers werden mit 150 g verdünnter Schwefelsäure (1:10) am Rückflusskühler so lange gekocht, als sich noch Gas entwickelt (das Gas ist Kohlensäure, von der etwa 1 g entsteht), dann im Dampfstrom destillirt. Mit dem Wasser geht Alkohol über und ein anisähnlich riechendes Oel, welches nach wiederholter Destillation bei 208 bis  $209^\circ$  siedet. Es ist der *Aether der Pyrotritisäure* (3) oder *Uvinsäure* (4)  $C_7H_7O_3 \cdot C_2H_5$  und liefert bei der Verseifung diese Säure, deren Schmelzpunkt bei  $135^\circ$  liegt. Sie ist fast unlöslich in kaltem, beträchtlich löslich in kochendem Wasser, löslich in Aether, aus welchem sie in prismatischen Nadeln krystallisirt. Erwärmt

(1) Chem. Soc. J. 33, 425. — (2) Rügheimer, JB. f. 1874, 567. — (3) Wislicenus und Stadnicki, JB. f. 1868, 588. — (4) Böttinger, JB. f. 1874, 580.

man etwas Pyrotritorsäure mit zwei Tropfen rauchender Salzsäure und fügt dann 6 Tropfen Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine schöne kirschrothe Färbung. Das *Natriumsalz*  $C_7H_7NaO_4$  ist eine weisse krystallinische, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Masse. Durch Zersetzung des Silbersalzes mit Aethyljodid wurde der ursprüngliche Aether wieder erhalten. — Der Destillationsrückstand enthält eine um  $CO_2$  reichere Säure, die *Carbopyrotritorsäure*  $C_8H_8O_5$ , theils in freiem Zustande, theils als *Aethyläther*, welcher durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift wird. Die Säure krystallisirt aus kochendem Wasser, in welchem sie ziemlich löslich ist, in sehr feinen langen, bei 230 bis 231° schmelzenden Nadeln, besonders bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich. Das *Natriumsalz*  $C_8H_7NaO_5 + 3H_2O(?)$  krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich und besitzt, wie das Ammoniumsalz, einen dauernden bitteren Geschmack. Das *Silbersalz*  $C_8H_7AgO_5$  bildet einen dicken Niederschlag, aus kochendem Wasser krystallisirt, feine Nadeln. Am Lichte wird es grau. Beim Erhitzen entweicht Carbopyrotritorsäure und Pyrotritorsäure. Der Aethyläther  $C_8H_7O_5 \cdot C_2H_5$  bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 80 bis 81°. Beim Erhitzen zerfällt die Carbopyrotritorsäure in Pyrotritorsäure und Kohlensäureanhydrid. Sie wird durch 1 Aeq. Natronhydrat neutralisirt und ist demnach einbasisch; erwärmt man sie aber einige Zeit mit 2 Aeq. Natronhydrat, so giebt zugesetzte Silberlösung nicht mehr einen braunen, sondern einen weissen Niederschlag des zweibasischen Salzes  $C_8H_8Ag_2O_6$ . Die Carbopyrotritorsäure gehört danach zu den Aetheranhydriden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie Essigsäure und Bernsteinsäure. Auf Grund dieses Verhaltens stellt Harrow folgende Gleichungen auf, welche zugleich die Constitution der obigen Körper ergeben :



Er verwirft demnach die von Böttinger aufgestellte Constitutionsformel der Pyrotritisäure.

A. Bauer und J. Schuler (1) theilten Ihre (2) Versuche über *Synthese der Pimelinsäure* (3) ausführlicher mit. Die Säure wurde zunächst in Form ihres Kalksalzes abgeschieden durch Vermischen der ammoniakalischen Lösung mit Chlorcalcium und Aufkochen, wobei übrigens ein beträchtlicher Theil des Salzes in Lösung bleibt (vgl. unten). Das getrocknete Salz wurde mit Aether ausgewaschen, dann mit Schwefelsäure zersetzt und die Säure in Aether aufgenommen. Die wiederum in Ammoniak

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 289. — (2) JB. f. 1877, 722. —

(8) Zur Darstellung des erforderlichen Amylons geben Bauer und Schuler folgende Vorschrift. Ein kaltes Gemisch gleicher Volume Schwefelsäure und Wasser wird mit dem gleichen Volum Amylalkohol gemischt und das längere Zeit gestandene Gemisch in einer tubulierten Retorte mit aufwärtsgerichtetem Hals und daran befestigtem Rückflußkühler derartig erwärmt, daß das im Tubulus befindliche Thermometer beständig 100 bis 105° zeigt und das Ende des Kühlrohrs auf 20 bis 25° erhalten wird; das entweichende Amylen wird durch eine geeignete Kühlvorrichtung verdichtet.

gelöste Säure wurde dann mit Bleiacetat gefällt, das Bleisalz nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Säure ins Silbersalz übergeführt und hieraus durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die so gereinigte Säure ist eine weiße, in Büscheln krystallisirende Substanz, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei  $104^{\circ}$ . Die Krystallform ist nach Ditscheiner prismatisch,  $a:b = 1:0,5325$ . Beobachtete Flächen  $OP(001)$ ,  $\infty P_{\infty}(100)$ ,  $P_{\infty}(110)$ . Winkel der Säule  $= 56^{\circ}5'$ . Das Silbersalz  $C_7H_{10}Ag_2O_4$  verändert sich nicht am Licht oder beim Kochen mit Wasser. Das Calciumsalz  $C_7H_{10}CaO_4$  ist ein weißes leichtes krystallinisches Pulver. Eine vergleichende Bestimmung seiner Löslichkeit mit der des pimelins. Calciums von Hlasiwetz und Grabowski (1) ergab in 100 Thl. der wässerigen Lösung :

| bei          | Pimelins. Calcium aus<br>synthetischer Säure | Pimelins. Calcium aus<br>Camphersäure |
|--------------|----------------------------------------------|---------------------------------------|
| $1^{\circ}$  | 0,384                                        | —                                     |
| $19^{\circ}$ | 0,401                                        | 0,465                                 |
| Siedehitze   | 0,808                                        | 0,245.                                |

Hieraus, sowie aus der Krystallform (2) ergibt sich die Verschiedenheit beider Säuren. Ferner zeigen die Bestimmungen, daß die Abscheidung des pimelins. Calciums beim Kochen des Ammonsalses mit Chlorcalcium weniger auf der abnehmenden Löslichkeit beruht, als darauf, daß durch die Erwärmung die Bildung des Salzes befördert wird, welche auch bei längerem Stehen in der Kälte erfolgt. Die salmiakhaltige Mutterlauge hält noch mehr Kalksalz gelöst als obiger Zahl entspricht, da 100 Thl. 10procentige Salmiaklösung bei  $19^{\circ}$  0,781 Thl. Kalksalz lösen. Das neutrale pimelins. Ammonium giebt keine Fällung mit Salzen von Baryum, Strontium, Magnesium, Zink, Cadmium, Kobalt, Nickel, Eisenoxydul, Manganoxydul. Quecksilberchlorid und Zinnchlorid geben in der Kälte eine Trübung, beim Aufkochen ersteres einen lichtgelben, letzteres einen

(1) JB. f. 1867, 476; vgl. Kachler, JB. f. 1878, 611. — (2) Vgl. Zepharovich, JB. f. 1877, 642.

weißen Niederschlag. Kupfersalze geben langsam in der Kälte, sogleich beim Aufkochen einen blaugrünen Niederschlag. Eisenoxydsalze geben einen dunkel fleischfarbenen, Aluminiumsulfat und Wismuthnitrat einen weißen, Uranoxydnitrat einen gelben Niederschlag; die drei letzteren sind im Ueberschufs des Fällungsmittels löslich. Chromsulfat giebt nur in concentrirten Lösungen beim Aufkochen eine grüne Fällung, Quecksilberoxydulnitrat einen weißen Niederschlag, der sich beim Kochen dunkel färbt.

Versetzt man nach E. Drechsel und H. Möller (1) eine absolut alkoholische Lösung von *Aetherkomensäure* mit einer eben solchen Lösung von 1 Mol. Natriumäthylat, so entsteht ein gelber Niederschlag, der beim Digeriren mit 1 Mol. Chlorkohlensäureäther weiß wird. Das Filtrat enthält *Carbokomensäureäther*

$C_{11}H_{12}O_7 = C_4H_2O \left\{ \begin{array}{l} CO \cdot OC_2H_5 \\ CO \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5 \end{array} \right.$ , welcher durch Eindampfen und Krystallisiren aus heißem Wasser in feinen weißen seideglänzenden Nadeln und Blättchen vom Schmelzpunkt  $87^\circ$  (uncorr.) gewonnen wird. Der Aether, welcher mit Diätherkomensäure (Schmelzpunkt  $110^\circ$ ) isomer ist, löst sich leicht in Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser. Er zerfällt beim Verseifen in Kohlensäure und Komenensäure.

Nach E. Maillot (2) entsteht beim Erhitzen gleicher Gewichte *Sebacylsäure* und *Anilin* auf  $150^\circ$  ein neutraler, in siedendem absolutem Alkohol löslicher Körper, das *Sebanilid* und eine einbasische, in kaltem 90 procentigem Alkohol und besonders in Aether lösliche Säure, die *Sebanilsäure*.

F. Becker (3) theilte Näheres über die von Krafft (4) durch Destillation des Ricinusöles unter vermindertem Druck erhaltene *Undecylensäure*  $C_{11}H_{20}O_2$  mit. Man gewinnt davon 10 Proc. des Ricinusöls (neben 13 Proc. Oenanthol). Sie schmilzt bei  $24,5^\circ$  und siedet bei  $295^\circ$  (uncorr.); es lassen sich

(1) J. pr. Chem. [2] 17, 163. — (2) Compt. rend. 67, 737. — (3) Ber. 1878, 1412. — (4) JB. f. 1877, 955.

jedoch nur kleine Mengen ohne Zersetzung destilliren. Im luftverdünnten Raume sinkt der Siedepunkt unter  $200^{\circ}$ . Durch fractionirte Krystallisation des *Baryumsalzes*  $(C_{11}H_{21}O_2)_2Ba$  wurde die Säure als vollkommen einheitlich erkannt. Dieses Salz ist schwer löslich (es löst sich bei  $15^{\circ}$  in 1073 Thl. Wasser). Zur Darstellung des *Bromadditionsproductes*  $C_{11}H_{20}Br_2O_2$  löst man die Undecylensäure zweckmäßig in Schwefelkohlenstoff. Eine solche Lösung nimmt 1 Mol. Brom mit Begierde auf und hinterläßt nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs das Bromid als harte, großkrystallinische Masse, welche bei  $38^{\circ}$  schmilzt und unbeständig ist. Durch schmelzendes Kalihydrat wird die Undecylensäure in Essigsäure und *Nonylsäure*, durch vorsichtiges Erwärmen mit Salpetersäure dagegen in *Sebacinsäure* übergeführt.

F. Krafft (1) hat die Undecylensäure mit Hülfe des vorerwähnten Dibromids in *Undecolsäure*  $C_{11}H_{19}O_2$  verwandelt. Das Bromid verliert in Berührung mit alkoholischem Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff unter Bildung eines öligen Körpers (Monobromundecylensäure?). Erhitzt man aber das Bromid mit der alkoholischen Lösung von 2 Mol. KOH 2 bis 3 Stunden auf  $180^{\circ}$ , so entsteht Undecolsäure, welche aus der mit Wasser verdünnten Reaktionsmasse durch Säuren als blendend weiße krystallinische Masse abgeschieden wird. Die Undecolsäure schmilzt bei  $59,5^{\circ}$  und läßt sich im luftverdünnten Raume ohne merkliche Veränderung destilliren. Sie ist in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, sehr schwer in Wasser, aus welchem sie, wie auch aus verdünntem Weingeist, beim Erkalten in dünnen glänzenden Blättchen erhalten wird. Die Undecolsäure liefert wohlcharakterisirte, meistens krystallisationsfähige, schwer lösliche Salze. Analysirt wurden das *Baryumsalz*  $(C_{11}H_{17}O_2)_2Ba$  (warzige Krusten, die sich bei  $15,5^{\circ}$  in 212 Thl. Wasser lösen), das *Calciumsalz*  $(C_{11}H_{17}O_2)_2Ca + H_2O$  und das *Silbersalz*  $C_{11}H_{17}O_2Ag$ . Schmelzendes Kali-

(1) Ber. 1878, 1414.

hydrat führt die Undecolsäure in eine flüssige, bei 220 bis 222° siedende Fettsäure, wahrscheinlich Oenanthylsäure über, rauchende Salpetersäure in *Azelainsäure*  $C_6H_{16}O_4$ , welche man auf diesem Wege am bequemsten darstellt.

Derselbe (1) hat ferner die Undecylensäure in gesättigte *Undecylsäure* übergeführt, indem Er sie mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 200 bis 220° erhitze. Die Reaktionsmasse wird zur Reinigung mit schwefliger Säure, dann in alkalischer Lösung mit Natrium behandelt. Die ausgeschiedene Säure wurde in luftverdünntem Raume destillirt, der bei 227 bis 230° übergehende Antheil (etwa 70 Proc.) durch Lösen in alkoholischem Amoniak, Zusatz von alkoholischer Bleizuckerlösung (die zur Fällung von 70 bis 80 Proc. der ganzen Menge genügt) und Zusatz von Wasser als Bleisalz gefällt und aus diesem durch Salpetersäure abgeschieden. Die so gereinigte Undecylsäure  $C_{11}H_{22}O_2$  bildet eine farblose, unmittelbar nach dem Erstarren durchsichtige, sich aber bald aufblätternde schuppige Masse. Sie schmilzt bei 28,5° und siedet unter 160 mm Druck bei 228°. In Wasser ist sie nicht löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie besitzt noch nicht die indifferenten Eigenschaften der Palmitinsäure, ätzt vielmehr ziemlich stark und hat einen in der Kälte schwachen, nicht unangenehmen, an Capronsäure erinnernden Geruch. Brom wirkt sehr langsam und erst in der Wärme darauf ein.

In einer weiteren (2) Mittheilung über die *Eläomargarinsäure* bezeichnet Clouët (3) mit diesem Namen die bei 41° schmelzende Säure  $C_{17}H_{34}O_2$ , welche aus dem krystallinischen Salz gewonnen wird, das bei der Verseifung des Eläococcatils mit alkoholischem Kali entsteht. Das Oel liefert etwa 72 Proc. dieser Säure und enthält dieselbe in Form des *Triälmargarins*, welches, ursprünglich flüssig, die Eigenschaft besitzt, am Lichte fest zu werden. Lösungen der Säure in Aether und Schwefelkohlenstoff bleiben

(1) Ber. 1878, 2218. — (2) JB. f. 1876, 906. — (3) Pharm. J. Trans. [8] 7, 756 aus Journ. de Pharm. [4] 15, 5.



unverändert, wenn sie vor Licht und Luft geschützt werden; dem Lichte ausgesetzt und dann destillirt hinterlassen sie jedoch eine bei  $71^{\circ}$  (1) schmelzende Säure, die *Eläostearinsäure*, nebst einer geringen Menge flüssiger Säure, der *Eläolsäure* (siehe unten). Eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Eläomargarinsäure erfüllt sich bei der Belichtung mit prächtigen Krystallblättchen der weniger löslichen Eläostearinsäure. Die Eläostearinsäure ist als Glycosid in dem durch das Sonnenlicht oder andere Einflüsse fest gewordenen Eläococcaöl enthalten und die Ursache dieses Festwerdens. Erhitzt man Eläomargarin- oder Eläostearinsäure auf  $175$  bis  $180^{\circ}$  in Röhren, welche Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure enthalten, so verwandeln sie sich in die flüssige Eläolsäure, welche ebenfalls in dem fest gewordenen Eläococcaöl enthalten ist. Alle drei Säuren haben die gleiche Zusammensetzung.

G. Tassinari (2) stellt einige Derivate der *Arachinsäure* (3) dar. Die angewendete Säure schmolz bei  $77^{\circ}$ . Das Kaliumsalz, mit Acetylchlorid am Rückflusskühler behandelt, liefert *Arachinacetanhydrid*  $(C_5H_9O)O(C_{20}H_{39}O)$  in farblosen Schuppen vom Schmelzpunkt  $60^{\circ}$ , welche durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt werden. *Arachinvaleranhydrid*  $(C_5H_9O)O(C_{30}H_{59}O)$ , entsprechend dargestellt, schmilzt bei  $68^{\circ}$ . *Arachylchlorid*  $C_{30}H_{59}O.Cl$  wurde aus dem Kaliumsalz durch in Chloroform gelöstes Phosphorchlortür erhalten. Aus Aether umkrystallisirt bildet es seideglänzende, sehr leicht zersetzliche Schuppen vom Schmelzpunkt  $66$  bis  $67^{\circ}$ . Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure greifen die Arachinsäure nicht merklich an, beim Erwärmen erfolgt Oxydation. Uebergießt man aber ein Gemisch von Arachinsäure und Salpeter unter Abkühlen mit Schwefelsäure, so bildet sich *Nitroarachinsäure*  $C_{30}H_{59}(NO_2)O_2$ , welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $70^{\circ}$  schmilzt. Durch Zinnchlorür wird sie in eine bei  $59^{\circ}$  schmelzende *Amidoarachinsäure*  $C_{30}H_{59}(NH_2)O_2$  übergeführt,

(1) An einer andern Stelle der benutzten Quelle ist die Differenz der Schmelzpunkte von Eläomargarin- und Eläostearinsäure zu  $23^{\circ}$  angegeben. —

(2) Gazz. chim. ital. 8, 305; Ber. 1878, 2081 (Corresp.). — (3) JB. f. 1871, 808.

welche durch mehrmaliges Schmelzen mit Wasser von den Zinn-  
salzen vollständig befreit werden kann, da sie sich weder mit Säuren  
noch mit den Salzen der schweren Metalle verbindet.

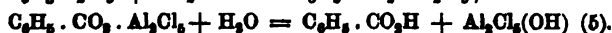
Ch. T. Kingzett (1) hat Seine (2) Untersuchung der  
Säuren aus Cacaobutter mit den Analysen mitgetheilt.

#### Aromatische Säuren.

C. Friedel und J. M. Crafts (3) haben bei Fortsetzung  
Ihrer *synthetischen* Versuche (4) gefunden, daß Benzol bei  
Gegenwart von Aluminiumchlorid sich direct mit zugeleiteter  
trockener Kohlensäure zu *Benzoesäure* verbindet :



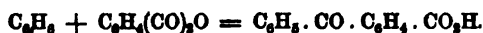
oder, wie Friedel und Crafts unter Annahme der Bildung  
einer organischen Aluminiumverbindung vorziehen :



Mit viel größerer Energie absorbirt Benzol unter denselben  
Umständen Schwefelsäureanhydrid, während Ströme von Chlor-  
wasserstoff entweichen. Bestimmt man das Gewicht des letzteren  
durch Absorption und unterbricht die Operation, sobald dasselbe  
merklich die Hälfte des angewendeten Chloraluminiums über-  
schreitet, durch Eingießen in kaltes Wasser, so läßt sich letzterem  
durch Aether *Benzolsulfinsäure*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{H}$  entziehen :



Ebenso bildet sich aus Benzol und Phtalsäureanhydrid bei Ge-  
genwart von Chloraluminium  $\beta$ -oder *Orthobenzoylbenzoesäure* :



(1) Chem. Soc. J. 1878, II, 38. — (2) JB. f. 1877, 728 und 954. —

(3) Compt. rend. 66, 1868. — (4) JB. f. 1877, 625. — (5) Es ist zu bemer-  
ken, daß das ursprüngliche Product mit Wasser behandelt wird; vgl. S. 881.

Die Anhydride einbasischer Säuren führen zur Bildung von Ketonen; so giebt Essigsäureanhydrid *Acetophenon* :

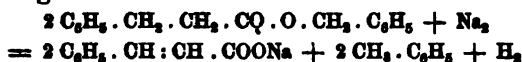


A. Destrem (1) hat die Einwirkung von *Benzoylchlorid* auf *Leucin* untersucht. Beide Körper reagiren auf einander bei 100°. Entfernt man nach Beendigung der Reaction die entstandene Benzoësäure mit lauwarmem Wasser und behandelt den Rückstand mit warmem Alkohol, so geht der grössere Theil in Lösung. Der unlösliche Rückstand besteht aus *Leucinanhydrid* (*Amidocapronsäureanhydrid*)  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{O}$ . Dasselbe ist ein amorphes weisses Pulver, welches bei fortgesetzter Behandlung mit siedendem Alkohol gelatinös wird. Es wird nur schwierig durch Wasser in Leucin zurückgeführt. Der in Alkohol lösliche Theil ist *Benzoylamidocapronsäureanhydrid*  $[\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{NO}]_2\text{O}$ , eine amorphe, gelbe, bei 85° schmelzende Substanz, welche sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol löst und durch kochendes Wasser in Benzoësäure und das obige Anhydrid zerfällt. Bei der Einwirkung von Benzoësäure auf Leucin bei 200° in zugeschmolzenen Röhren erhielt Destrem (2) ebenfalls zwei Verbindungen, nämlich das in Aether unlösliche, aus heissem Alkohol in weissen Nadeln krystallisirende *Leucinimid*  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$  und eine in Aether lösliche, welche aus ihrer Lösung in kohlens. Natron durch Salzsäure als mikroskopisch-krystallinische Masse ausfällt und nach ihrer Zusammensetzung als ein *Homologes der Hippursäure*  $\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{NO}_2$  anzusehen ist.

M. Conrad und W. R. Hodgkinson (3) haben Ihre (4) Untersuchung über *Synthese phenylirter Fettsäuren* mit den Analysen veröffentlicht. Der durch Einwirkung von Natrium auf Essigsäurebenzyläther (über dessen Darstellung Conrad und Hodgkinson Angaben machen) neben essigs. Natron erhaltene *Hydrozimmtsäurebenzyläther* (*Hydrocinnamin*) ist eine gelb-

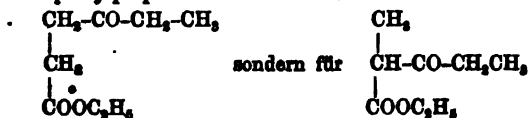
(1) Compt. rend. 88, 484; Bull. soc. chim. [2] 20, 561 (Corresp.). — (2) Bull. soc. chim. [2] 20, 481. — (3) Ann. Chem. 1882, 298. — (4) JB. f. 1877, 666.

liche, zwischen 290 und 300° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,074 bei 21° (gegen Wasser von 17,5°) und angenehmem aromatischem Geruch. Als Nebenproducte entstehen bei dieser Reaction *Toluol* und *Zimmtsäure*, von denen die letztere in die wässerige Lösung des Reactionsproductes übergeht (früher für Hydrozimmtsäure gehalten). Die Bildung beider Körper ist auf die Einwirkung des Natriums auf das Hydrocinnamein zurückzuführen, welche, wie besondere Versuche zeigten, nach der Gleichung:



verläuft. — In analoger Weise unterscheidet sich die Einwirkung des Natriums auf Propionsäurebenzyläther von der von Oppenheim und Hellon (1) studirten Reaction gegen Propionsäureäthyläther. Der *Propionsäurebenzyläther*  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , welcher durch Erhitzen von Benzylchlortür mit propions. Kali und 96 procentigem Alkohol gewonnen wurde, ist eine farblose, sehr angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 219 bis 220° und dem spec. Gewicht 1,0360 bei 16,5° (gegen Wasser von 17,5° als Einheit). Das Reactionsproduct mit Natrium giebt auf Zusatz von Wasser ein Oel, welches neben *Toluol* hauptsächlich aus *Benzylpropionsäurebenzyläther* (*Phenylbuttersäurebenzyläther*) besteht, einer gelblichen, angenehm riechenden Flüssigkeit vom Siedepunkt 320 bis 325° und dem spec. Gewicht 1,046 bei 16,5° (gegen Wasser von 16,5°), welche eben so schwer verseift wird wie das Hydrocinnamein. Die wässerige Lösung enthält außer

(1) JB. f. 1877, 699; Conrad und Hodgkinson halten den hierbei erhaltenen Propionylpropionsäureäther nicht für



•  $\beta$ -Propionylpropionsäureäther       $\alpha$ -Propionylpropionsäureäther,  
da derselbe bei 199°, also 6° niedriger als der  $\beta$ -Acetopropionsäureäther  
(Conrad, JB. f. 1877, 691) siedet, während der  $\alpha$ -Acetopropionsäureäther  
bei 186° siedet.

Propionsäure *Phenylcrotonsäure*  $C_{10}H_{10}O_2$ , welche mit der von Perkin (1) beschriebenen Säure übereinstimmt. Sie schmilzt bei  $82^\circ$ , ist leicht löslich in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und kochendem Wasser und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kurzen rhombischen Prismen. Das *Baryumsalz*  $(C_{10}H_9O_2)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$  scheidet sich aus kochendem Wasser in Blättchen oder federartigen Krystallen ab, welche im Vacuum über Schwefelsäure verwittern. Das *Silbersalz*  $C_{10}H_9O_2Ag$  ist ein krystallinischer Niederschlag. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in Prismen und ist schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Chlorcalcium, Chlorbaryum und Zinksulfat weisse krystallinische Niederschläge, mit Kupfersulfat einen blaugrünen Niederschlag. *Phenylcrotonsäuredibromid* hinterbleibt beim Verdunsten einer mit Brom vermischten Lösung von Phenylcrotonsäure in Schwefelkohlenstoff als weisse, bei  $135^\circ$  schmelzende Masse. Dieselbe Phenylcrotonsäure entsteht neben Toluol bei der Behandlung von Benzylpropionsäurebenzyläther mit Natrium. Durch Natriumamalgam wird sie in eine flüssige *Phenylbuttersäure* übergeführt, deren Baryumsalz leicht löslich ist, während das Zink-, Silber- und Kupfersalz Niederschläge darstellen. — Der *Buttersäurebenzyläther*  $C_{11}H_{14}O_2$  ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt  $238$  bis  $240^\circ$  und dem spec. Gewicht 1,016 bei  $16^\circ$  (gegen Wasser von  $17,5^\circ$ ). Durch Natrium entstehen aus demselben: *Toluol*, *Benzylbuttersäurebenzyläther* (*Phenylvaleriansäurebenzyläther*)  $C_7H_7 \cdot C_4H_9O_2 \cdot C_7H_7$  als eine bei  $330$  bis  $340^\circ$  siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,027 (gegen Wasser von  $17,5^\circ$ ), *Buttersäure* und *Phenylangelicasäure*  $C_6H_5 \cdot C_4H_9 \cdot COOH$ . Die letztere schmilzt bei  $82^\circ$  (2), ist schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich und giebt ein *Calciumsalz*, welches sich aus kochendem Wasser in feder-

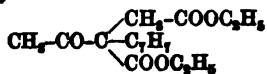
(1) JB. f. 1877, 789. — (2) Denselben Schmelzpunkt zeigt die Säure von Fittig und Bieber (JB. f. 1869, 583) nicht aber die Säure von Perkin (a. a. O.). Die früher (JB. f. 1877, 657), als Phenylvaleriansäure aufgeführte Säure vom Schmelzpunkt  $78^\circ$  ist wahrscheinlich ebenfalls Phenylangelicasäure.

artigen Krystallen ausscheidet. Conrad und Hodgkinson weisen auf einige Regelmäßigkeiten in den physikalischen Eigenschaften der beschriebenen Aether hin und stellen allgemeine Formeln für ihre Bildung auf.

M. Conrad (1) machte weitere Mittheilung über *phenylirte Fettsäuren*. *Benzylacetessigäther*  $C_{13}H_{16}O_2$ , nach der von Conrad und Limpach (2) angegebenen Methode aus Acetessigäther, Natriumäthylat und Benzylchlorid dargestellt, ist eine Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,036 bei  $15,5^\circ$  gegen Wasser von  $16,5^\circ$ , welche, entgegen der Angabe Ehrlich's (3), unzersetzt bei  $276^\circ$  siedet. Durch Zusatz von Natriumäthylat und zweistündiges Erhitzen mit Methyljodid wird er in *Methylbenzylacetessigäther*



Flüssigkeit vom Siedepunkt  $287^\circ$  und dem spec. Gewicht 1,046 bei  $23^\circ$  gegen Wasser von  $17,5^\circ$ . Durch Verseifung desselben wird die *Methylbenzyleessigsäure*  $C_{10}H_{12}O_2$  erhalten, welche bei  $34^\circ$  schmilzt, bei  $275^\circ$  siedet, sich schwer in kaltem Wasser etwas leichter in heißem löst. Das *Silbersalz*  $C_{10}H_{11}O_2Ag$  ist ein krystallinischer Niederschlag. Das Natriumsalz giebt Niederschläge mit Zink- und Kupfersalzen, keine mit Chlorbaryum und Chlorcalcium. Der *Benzyläther* oder das *Methylhydrocinnamein*, aus dem Kaliumsalz durch Benzylchlorid erhalten, ist eine farblose, bei  $332^\circ$  (4) siedende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. — *Aethylbenzylacetessigäther*  $C_{15}H_{20}O_2$  wird auf analoge Art dargestellt und bildet eine farblose, bei 295 bis  $298^\circ$  siedende Flüssigkeit. — *Benzylacetessigsäureäther* :

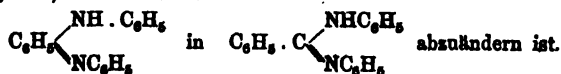


wurde aus Acetsuccinsäureäther, Natriumäthylat und Benzylchlorid dargestellt. Siedepunkt  $310^\circ$ , spec. Gewicht 1,088 bei  $15^\circ$  gegen Wasser von  $16,5^\circ$ .

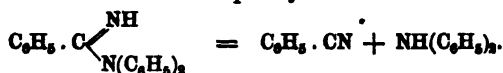
(1) Ber. 1878, 1055. — (2) Dieser Bericht S. 706. — (3) JB. f. 1877, 689. — (4) Lent's Druckfehlerverzeichnis.

A. Bernthsen (1) machte eine weitere (2) ausführliche Mittheilung über *Amidine* und *Thiamide einbasischer organischer Säuren*. Das *Benzenylisodiphenylamidin*  $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N}(C_6H_5)_2 \end{smallmatrix}$  (3) ist mit dem Benzenyldiphenylamidin (4) isomer. Es krystallisirt aus Aether in gelblichen, fettglänzenden, zerbrechlichen Tafeln oder flachen Prismen, aus Petroläther in concentrisch gruppirten Tafeln. Die Krystalle sind nach Bodewig rhombisch;  $a : b : c = 0,94098 : 1 : ?$ . Auftretende Formen  $c = 0P(001)$ ,  $a = \infty P \infty(100)$ ,  $b = \infty \bar{P} \infty(010)$ ,  $p = \infty P(110)$ . Normalwinkel  $p : p = 86^\circ 31'$ . Dünne Tafeln nach  $c$ ,  $a$  ist ziemlich groß,  $b$  klein entwickelt, Spaltbarkeit nicht nachweisbar. Das *salzs.* Salz  $C_{19}H_{16}N_3, HCl$  ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether kaum löslich. Es fällt daher aus der alkoholischen Lösung durch Aether als weißer Niederschlag oder in weißen Nadeln aus. Aus Alkohol krystallisirt es bisweilen in meßbaren Prismen. Dieselben gehören nach Bodewig dem monosymmetrischen System an;  $a : b : c = 0,5294 : 1 : 0,5072$ ;  $\beta = 85^\circ 52'$ . Beobachtete Flächen  $a = \infty P \infty(100)$ ,  $b = \infty \bar{P} \infty(010)$ ,  $p = \infty P(110)$ ,  $e = P \infty(011)$ ,  $m = 2P \infty(021)$ ,  $o = +P(111)$ . Normalenwinkel  $p : p = 55^\circ 40'$ ,  $p : e = 74^\circ 29'$  und  $81^\circ 8'$ . Gut spaltbar nach  $a$ , Zwillingsbildung nach  $a$ . Die Ebene der optischen Axen ist parallel  $b$ . Optisch negativ. Durch fractionirte Fällung mit Platinchlorid wird das *Platindoppelsalz*  $(C_{19}H_{16}N_3, HCl)_2PtCl_4$  als ein, zuweilen im ersten Augenblick halbflüssiger Niederschlag erhalten. Das *salpeters.* Salz krystallisirt aus Wasser in großen luftbeständigen Prismen und schmilzt bei  $213$  bis  $215^\circ$  unter Zersetzung. Es ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich. Das *Rhodanat*, als Nebenproduct bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die freie Base gewonnen,

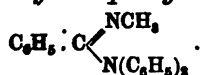
(1) Ann. Chem. **1882**, 1. — (2) Die früheren finden sich in Ann. Chem. **1884**, 290 und 321. — (3) JB. f. 1877, 486. — (4) Bernthsen, JB. f. 1876, 711 (dasselbe Benzenyldiphenylamidin genannt); Wallach u. Hoffmann, JB. f. 1876, 678, wo die Formel



krystallisirt aus viel heissem (auch aus salzsäurehaltigem) Wasser in kleinen harten farblosen luftbeständigen Prismen und schmilzt bei 202,5 bis 203,5°. Die *Oxalate* sind amorph. Das Benzenylisodiphenylamidin spaltet sich beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 180° in Ammoniak und *Benzodiphenylamid* (Diphenylbenzamid)  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ , welches mit der aus Benzoylchlorid und Diphenylamin entstehenden Verbindung (1) identisch ist. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen, bis 15 mm langen Nadeln vom Schmelzpunkt 176,5 bis 177°. In Aether, kaltem Alkohol und kaltem Wasser ist es wenig löslich. Das Krystallsystem ist nach Bodewig rhombisch;  $a : b : c = 0,95007 : 1 : 0,32428$ . Beobachtete Formen  $a = \infty P_{\infty}$  (100),  $b = \infty \bar{P}_{\infty}$  (010),  $c = 0P$  (001),  $p = \infty P$  (110),  $e = \bar{P}_{\infty}$  (011). Winkel  $p : p = 87^{\circ}4'$ ,  $c : e = 17^{\circ}58'$ ;  $a$  und  $c$  herrschen vor. Gute Spaltbarkeit nach  $c$ . Ebene der optischen Achsen parallel  $c$ . Achse  $b$  ist erste Mittellinie und negativ. Dispersion sehr gross. Beim Erhitzen für sich spaltet sich das Benzenylisodiphenylamidin in Benzonitril und Diphenylamin :



Ein Gemisch von Benzenylisodiphenylamidin und Methyljodid verflüssigt sich unter starker Erwärmung und erstarrt alsdann zum Jodhydrat des *Benzenylisodiphenylmethylamidins* :



Die freie Base ist syrupös, die meisten Salze amorph. Das *Platindoppelsalz*  $(C_{20}H_{18}N_2, HCl)_2$ ,  $PtCl_4$  ist ein sehr hellgelber Niederschlag, der sich unter Alkohol verflüssigt. Aus Benzenylisodiphenylamidin und *Amylnitrit* oder *Aethylnitrit* bilden sich gelblichweisse Kryställchen, welche bei 167 bis 169° schmelzen und ein Nitrosoderivat zu sein scheinen. Sie zeigen die Liebermann'sche Reaction sehr intensiv. — Der ebenfalls schon früher (2) erwähnte Körper  $C_{19}H_{15}N$  besitzt trotz seiner neutralen Reaction

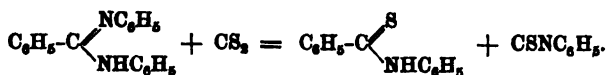
(1) A. W. Hofmann, JB. f. 1865, 418. — (2) JB. f. 1877, 487.



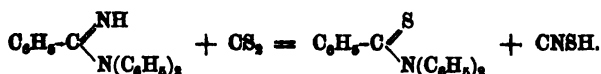
basische Eigenschaften. Er ist leicht löslich in Benzol, mäßig leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol, relativ wenig in heissem. Aus Benzol krystallisirt die Base gewöhnlich in grossen, schnell verwitternden, mono- oder triklinen Prismen von der Formel  $C_{19}H_{13}N + C_6H_6$ , bisweilen (namentlich aus heissen und concentrirteren Lösungen) in kleinen, glänzenden und nicht verwitternden monoklinen Tafeln, welche kein Krystallbenzol enthalten und bei 182 bis 183° schmelzen. Letztere gehören nach Bodewig zum monosymmetrischen System;  $a : b : c = 0,5875 : 1 : 0,5014$ ;  $\beta = 51^\circ 23'$ . Auftretende Flächen:  $c = 0P(001)$ ,  $b = \infty P\infty(010)$ ,  $e = P\infty(011)$ ,  $p = \infty P(110)$ ,  $x = +mP\infty$ . Normalenwinkel  $p : p = 49^\circ 9'$ ,  $p : c = 55^\circ 27'$ ,  $b : e = 68^\circ 36'$ . Die Krystalle sind tafelförmig nach  $c$  und spalten vollkommen nach  $b$ . Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zu  $b$ , die Achse  $b$  ist erste Mittellinie und negativ. Die Base giebt, mit Salpetersäure erhitzt, auf Zusatz von Wasser ein Nitroproduct; sie wird durch Kochen mit Acetylchlorid oder Eisessig und Chromsäure nicht merklich verändert, ebensowenig durch Destillation über Natronkalk. Das *salzs. Salz*  $C_{19}H_{13}N, HCl$  bildet prächtig granatrothe bis rothgelbe schmale Prismen, schmilzt über 220° und wird durch Wasser zersetzt. In salzsäurehaltigem Wasser löst es sich schwer mit gelber Farbe und starker dunkelgrüner Fluorescenz. Das *Platindoppelsalz* entspricht der Formel  $(C_{19}H_{13}N, HCl)_2PtCl_4$ . Das *Nitrat* bildet zarte gelbliche Nadeln, welche von reinem Wasser ebenfalls zersetzt werden. — Das der obigen Benzenylverbindung entsprechende *Aethenylisodiphenylamidin*  $CH_3-C \begin{smallmatrix} \nearrow NH \\ \nwarrow N(C_6H_5)_2 \end{smallmatrix}$  erhielt Bernthsen durch 6 bis 8 tages Erhitzen gleicher Moleküle von Acetonitril und *salzs. Diphenylamin* auf 140 bis 150° (1). Es bildet Tafeln oder kurze Prismen vom Schmelzpunkt 62 bis 63°, löst sich sehr leicht in kaltem Alkohol und reagirt in dieser Lösung stark

(1) Auch hier entsteht bei höherer Temperatur (200°) eine Base  $C_{14}H_{11}N$ , welche aus ihrer *salzs. Lösung* in graugelben Flocken ausfällt und das *Platinsalz*  $(C_{14}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4$  liefert.

alkalisch. Diese Eigenschaften unterscheiden es von dem isomeren Aethenyldiphenylamidin (1). Die Krystalle sind nach den Messungen von Bodewig monosymmetrisch;  $a : b : c = 1,14162 : 1 : 1,22157$ ,  $\beta = 71^\circ 29'$ . Beobachtete Formen:  $c = 0P(001)$ ,  $a = \infty P\infty(100)$ ,  $p = \infty P(110)$ ,  $q = +P\infty(10\bar{1})$ . Normalenwinkel  $p : p \text{ an } b = 85^\circ 28'$ ,  $a : q = 51^\circ 34'$ ,  $a : c = 71^\circ 29'$ . Die Krystalle sind tafelförmig nach  $c$ . Die Ebene der optischen Achsen ist  $\infty P\infty(010)$ . Das salzs. Salz wurde in Form eines im Exsiccator erstarrenden Syrups erhalten, das Platindoppelsalz  $(C_{14}H_{14}N_2, HCl)_2PtCl_4$  als hochgelbes, scheinbar nicht krystallinisches Pulver. Das Sulfat und Nitrat sind harzartige, sehr leicht lösliche Massen. Das Rhodanat, welches neben Acetodiphenylthiamid bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die in Rede stehende Base entsteht, bildet dünne, farblose, anscheinend monokline Tafeln und ist weniger leicht löslich. — Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Amidine ist schon berichtet worden (2). Bezüglich der entsprechenden Reaction mit Schwefelkohlenstoff ist Folgendes nachzutragen. Benzenyldiphenylamidin zerfällt bei eintägigem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 130 bis 140° in Benzothianilid und Phenylsenföf:



Benzenylisodiphenylamidin giebt bei gleicher Behandlung Benzodiphenylthiamid und Rhodanwasserstoff:



Das Benzodiphenylthiamid krystallisirt nach Bodewig asymmetrisch;  $a : b : c = 0,92698 : 1 : 0,76644$ . Im positiven Octanten oben rechts sind die Winkel der Achsenebenen  $A = 92^\circ 27'$ ,  $B = 100^\circ 38'$ ,  $C = 84^\circ 48'$ ; die der Achsen  $\alpha = 93^\circ 29'$ ,

(1) Aethenyldiphenylidamin, JB. f. 1874, 737. — (2) JB. f. 1877, 745;

Berntsen schreibt des Benzenylmonophenylamidin jetzt  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \nearrow NH \\ \searrow NHC_6H_5 \end{array}$ .

$\beta = 100^{\circ}55'$ ,  $\gamma = 84^{\circ}14'$ . Beobachtete Formen:  $o = P$  (111),  $o' = P$  (111),  $\omega = P'$  (111),  $\omega' = P$ , (111),  $p = \infty P$  (110),  $p' = \infty P'$  (110),  $c = OP$  (001): Normalenwinkel  $c : p = 84^{\circ}4'$ ,  $c : p' = 80^{\circ}2'$ ,  $p : p' = 84^{\circ}41'$ ,  $c : o = 46^{\circ}6,5'$ ,  $c : \omega = 41^{\circ}39'$ . Die alkoholische Lösung des Benzodiphenylthiamids giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit Platinchlorid allmählich einen gelben Niederschlag. Durch Jod sowie Quecksilberoxyd wird die kochende Lösung nicht merklich verändert. *Aethenylisodiphenylamidin* zersetzt sich mit Schwefelkohlenstoff bei  $100^{\circ}$  in *Rhodanwasserstoff* und *Acetodiphenylthiamid*  $C_{14}H_{13}NS$ . Letzteres krystallisirt aus Alkohol in kleinen hellgelben Täfelchen, die sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Wasser wenig lösen und bei  $110$  bis  $111^{\circ}$  schmelzen. — Das *Acetothiamid* (1) krystallisirt nach C. Bodewig im monosymmetrischen System und zwar tafelförmig nach b. Ausser b traten auf  $c = OP$  (001),  $p = \infty P$  (110) und  $o = -P$  (111), zuweilen auch  $+P$ . Zwillinge nach  $\infty P \infty$  (100), tafelförmig nach  $\infty P \infty$ . Normalenwinkel  $c : c = 18^{\circ}10,5'$  (also  $\beta = 80^{\circ}55'$ ),  $p : p = 94^{\circ}47'$ . Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht zur Symmetrieebene. Das Acetothiamid wird durch Quecksilberoxyd, Jodlösung, Silbernitrat, Kupfersulfat, Bleiacetat und Mercuronitrat theils sogleich, theils beim Erwärmen entschwefelt. — Im letzten Abschnitt beschreibt Bernthsen die Einwirkung des Natriumamalgams auf Benzothiamid (2) genauer und theilt mit, daß Sulfoharnstoff sowohl in alkoholischer wie in wässriger Lösung durch Natriumamalgam in der Kälte kaum verändert wird, während beim Erwärmen (in wässriger Lösung) tiefere Zersetzung eintritt. *Phenylacetothiamid* (Thioalphetoluylamid) (3) vereinigt sich direct mit Methyljodid und Aethylbromid zu festen krystallisirbaren Verbindungen, welche als jod- resp. bromwasserstoffs. Salz angesehen werden können, weil sie sich im ersten Moment in Wasser leicht lösen (4) und mit Silbernitrat sofort umsetzen. Schüttelt

(1) JB. f. 1877, 668. — (2) Dasselbst, 745. — (3) JB. f. 1875, 669. —

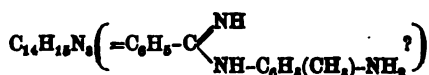
(4) Schon nach  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{2}$  Minute tritt Trübung und Ausscheidung unangenehm riechender Oele ein.

man die frisch bereitete Lösung des Jodmethylproductes (welches der Formel  $C_6H_5NS$ ,  $CH_3S$  entspricht und bei 138 bis 139° schmilzt) schnell mit frisch gefälltem Chlorsilber, so geht letzteres sofort in Jodsilber über und das Filtrat giebt mit Platinchlorid schön gelbe Blättchen von  $(C_6H_5NSCl)_2PtCl_4$ . — Mit Bittermandelöl verbindet sich Phenylacetothiamid bei 3 bis 4 stündigem Erhitzen unter Wasseraustritt zu einem dicken gelbrothen Oel ( $C_{23}H_{23}N_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CS \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ ?), dessen verdünnte alkoholische Lösung mit Platinchlorid einen braunen pulverigen Niederschlag von  $C_{23}H_{23}N_2S_2$ ,  $PtCl_4$  giebt.

A. Bernthsen und H. Trompeter (1) haben einige weitere *Amidine* durch directe Vereinigung von organischen Cyaniden mit den Chlorhydraten aromatischer Ammoniakbasen dargestellt. *Aethenyltolylamidin*  $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow NH \\ \searrow NHC_7H_7 \end{smallmatrix}$  wird wie Aethenylphenylamidin dargestellt und vom Paratoluidin durch Oxalsäure getrennt. Es krystallisirt aus der ätherischen, mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzten Lösung in dünnen prismatischen, bei 95,5 bis 96° schmelzenden Tafeln. Es reagirt stark alkalisch und ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Petroläther wenig löslich. Das *Oxalat*  $C_9H_{13}N_2 \cdot C_2H_2O_4$  bildet kleine, weisse, in Wasser und heissem Alkohol leicht lösliche Prismen. Das *Platinsalz*  $(C_9H_{13}N_2, HCl)_2PtCl_4$  krystallisirt in kugeligen Massen von radial-faseriger Textur, ist in Wasser ziemlich bedeutend, in Alkohol etwas löslich. *Benzenylnaphtylamidin*  $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow NH \\ \searrow NHC_{10}H_7 \end{smallmatrix}$  bildet sich aus Benzonitril und salzs. Naphtylamin durch zweitägiges Erhitzen auf 200° und krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten, atlasglänzenden Tafeln, die bei 141° schmelzen und in wässerig-alkoholischer Lösung schwach alkalisch reagiren. Es ist luftbeständig und sublimirt anscheinend unzersetzt. Das *Chlorhydrat* krystallisirt in weissen, an der Luft sich violett färbenden Prismen, das

(1) Ber. 1878, 1756.

*Chromat* ist ein schwer löslicher gelber Niederschlag, das *Platinsalz* bildet kleine, concentrisch gruppirte gelbrothe Nadeln, das *Oxalat*  $C_{17}H_{14}N_2$ ,  $C_2H_2O_4$  kleine weisse, in kaltem Wasser wenig lösliche Prismen. *Aethenyl-naphtylamidin*  $CH_2-C \begin{smallmatrix} \nearrow NH \\ \searrow NHC_{10}H_7 \end{smallmatrix}$  wird durch zweitägiges Erhitzen von salzs. Naphtylamin mit Acetonitril auf 160 bis 170° erhalten. Es ist eine gummiartige, halbflüssige, bei  $-15^\circ$  spröde Masse, die sich in den meisten Lösungsmitteln (außer Wasser und Petroläther) in jedem Verhältniss löst. Die Reaction ist stark alkalisch. Das *Chlorhydrat* bildet farblose, glänzende, in Wasser leicht lösliche Prismen, das *Platinsalz* kleine gelbe, in Wasser etwas lösliche Tafeln, das *saure Oxalat* kleine würfelartige Krystalle, das *Sulfat* weisse, gut ausgebildete Krystalle, das *Nitrat* ein dünnes Oel. — Bernthsen und Trompeter berichten ferner über die aus  $\alpha$ -Toluyldiamin (Schmelzpunkt  $99^\circ$ ) und Benzonitril entstehenden Basen. Erhitzt man 1 Mol. zweifach-salzs. Toluyldiamin mit 2 Mol. Benzonitril 2 Tage auf 180 bis  $190^\circ$ , so bleibt die Hälfte des letzteren unverändert und es wird eine Base :

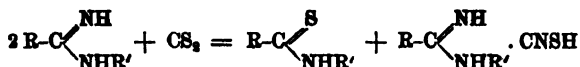


erhalten, welche in kleinen weissen Nadeln krystallisirt und in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist : das *Benzenylamidotoluyldiamidin*. Schmelzpunkt  $211,5$  bis  $212^\circ$ . Das *salzs. Salz*  $C_{14}H_{15}N_3$ , HCl krystallisirt aus Wasser in fast farblosen Tafeln, das *Platinsalz*  $(C_{14}H_{15}N_3, HCl)_2PtCl_4$  in dünnen gelben Blättchen. Das Chromat ist in Wasser sehr schwer löslich. Bei Anwendung gleicher Moleküle von einfach-salzs. Toluyldiamin (1) und Benzonitril wurde eine andere amorphe Base erhalten, deren salzs. Salz ebenfalls nicht krystallisirte. Sie gab ein *Platinsalz*  $C_{21}H_{20}N_4$ , 2 HCl,  $PtCl_4$  und ist daher wohl als *Benzenyltoluylen-*

(1) Durch Auflösen des Amins in der nöthigen Menge Salzsäure als bräunliche strahlige krystallinische Masse von der Formel  $C_7H_7(NH_2)_2$  HCl gewonnen.

diamin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2 \text{NH} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  anzusehen. —

Folgende *Thiamide* wurden aus den entsprechenden Amidinen durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf  $100^\circ$  neben Rhodanwasserstoff nach der allgemeinen Gleichung :



dargestellt. *Benzothiotoluidid*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_7\text{H}_7$ , bereits von Leo (1) erhalten, aus Benzenyltolylamidin und  $\text{CS}_2$ . Lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $128$  bis  $129^\circ$ . *Acetothiotoluidid*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_7\text{H}_7$  aus Aethenyltolylamidin und  $\text{CS}_2$  oder aus Aethenylditolylamidin (2) und Schwefelwasserstoff. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen schwach gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt  $127,5$  bis  $128^\circ$  und schmeckt intensiv bitter. *Benzonaphtylthiamid*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_{10}\text{H}_7$ . Gelbe glänzende Blätter, bei  $147,5^\circ$  schmelzend. Löst sich in Natronlauge und fällt wieder durch Salzsäure aus; ebenso verhalten sich die folgenden Thiamide. *Acetonaphtylthiamid*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_{10}\text{H}_7$ . Tafelförmige weißgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt  $95,5$  bis  $96^\circ$ . *Benzamidotolylthiamid*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CS} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ . Kleine undeutliche gelbe Krystallblättchen, bei  $197^\circ$  schmelzend. — Die substituirten Thiamide tauschen bei der Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure oder mit Natriumamalgam den Schwefel, im Gegensatz zu den nicht substituirten Thiamiden (3), ziemlich leicht gegen Wasserstoff aus. Aus Benzothianilid entsteht so das bereits von M. Fleischer (4) aus Benzylchlorid und Anilin dargestellte, bei  $33^\circ$  schmelzende *Benzylanilin*  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_7\text{H}_7$ . Das *salz. Salz* desselben bildet weiße, bei  $197^\circ$  schmelzende Blättchen. Das *Platinsalz* wurde in Form gelbrother, concentrisch gruppirter Blättchen erhalten. *Aethylnaphtylamin*  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_{10}\text{H}_7$  (5) wird aus Acetonaphtylthiamid bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen.

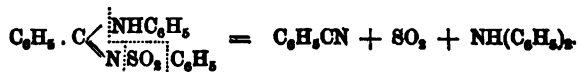
(1) Inauguraldissertation, Bonn 1878. — (2) Fabsbender, Inauguraldissertation, Bonn 1877. — (3) Bernthsen, im vorhergehenden Artikel S. 748. — (4) JB. f. 1866, 488. — (5) Limpricht, JB. f. 1866, 587.

Das *salzs. Salz* ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich daraus in warzigen, bei 193° schmelzenden, Krystallen aus. Das *Platinsalz* bildet kleine gelbe Prismen. Aus Benzodiphenylthi-  
amid entsteht, wenngleich weniger leicht, *Benzylidiphenylamin*  
 $N(C_7H_7)(C_6H_5)_2$ , das in langen weissen Nadeln vom Schmelz-  
punkt 86,5 bis 87° krystallisirt; es besitzt keine basischen Eigen-  
schaften und ist in kaltem Alkohol wenig, in Wasser kaum, in  
heissem Alkohol und Aether leicht löslich.

O. Wallach und A. Gofsmann (1) haben durch Zer-  
setzung des bei 79 bis 80° schmelzenden *Imidchloride*



dessen Darstellung Sie näher beschreiben, mit *Anilin* das *Amidin*  
 $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{NHC}_6H_5 \\ \diagdown \\ N(SO_2C_6H_5) \end{array}$  als gut krystallisirenden, bei 138 bis 139°  
schmelzenden Körper, und mit Paratoluidin das bei 145 bis 146°  
schmelzende *Toluidid*  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{l} \text{NHC}_6H_4CH_3 \\ \diagdown \\ N(SO_2C_6H_5) \end{array}$  erhalten. Durch  
Ammoniumcarbonat entsteht das schon von Gerhardt beschrie-  
bene *Amid*, welches bei 135° schmilzt. Das Amidin zersetzt  
sich bei der trocknen Destillation zum Theil nach der Gleichung:



F. Fittica (3) hat Seine (4) Untersuchungen über die  
*isomeren Nitrobenzoesäuren* und ihre Derivate im Zusammenhange  
mitgetheilt.

E. Widnmann (5) machte eine ausführliche Mittheilung  
über die *isomeren Nitro- und Amidobenzoesäuren* und über  
*Chloranilbildung* aus den letzteren. Die hauptsächlichen Resul-  
tate der Untersuchung sind folgende. 1) Beim Nitriren der  
Benzoesäure mit Schwefelsäure und Salpeter entstehen nur Meta-,  
Ortho- und Paranitrobenzoesäure. 2) Dieselben können nicht

(1) Ber. 1878, 758. — (2) A. Wolkow, JB. f. 1872, 708. — (3) J. pr.  
Chem. [2] 117, 184. — (4) JB. f. 1875, 565, 702; f. 1876, 585; f. 1877, 369,  
612, 737 u. 738. — (5) Ann. Chem. 1882, 202.

als solche, wohl aber mit Hülfe ihrer Barytsalze sicher von einander getrennt werden. Zur Reindarstellung der Orthosäure dürfen nur wohlausgebildete Krystalle (1) des Barytsalzes verwendet werden. 3) Die Metanitrobenzoëssäure hat *zwei verschiedene Schmelzpunkte*, welche durch Ueberhitzung bis auf 205° nicht alterirt werden. Die gepulverte Säure schmilzt bei 140 bis 141°; läßt man die geschmolzene Säure langsam erkalten, so schmilzt sie bei abermaligem Erhitzen bei 135 bis 136°, läßt man sie dagegen schnell erkalten oder die langsam erkaltete einige Tage liegen, so schmilzt sie wieder bei 140 bis 141°. 4) Die Ortho- und Paranitrobenzoëssäure haben nur *einen* Schmelzpunkt (resp. 147° und 238°). 5) Gemische von je zwei der Isomeren zeigen mitunter bestimmte Schmelzpunkte (2). 6) Die drei isomeren Amidobenzoëssäuren liefern mit chlors. Kali und Salzsäure Chloranil resp. Gemische von Tri- und Tetrachlorchinon und zwar am meisten die Paramidobenzoëssäure (46 bis 60 Proc.), weniger die Metasäure (34 bis 36 Proc.), am wenigsten die Orthosäure (18 bis 24 Proc.).

O. Grothe (3) hat die (bei 186° schmelzende) *Metajodbenzoëssäure* mittelst concentrirter warmer Salpetersäure nitriert und dabei drei *Nitrosäuren* erhalten, die mit Hülfe der Baryumsalze getrennt wurden. Wir stellen die beobachteten Eigenschaften derselben nachstehend zusammen :

|             | $\alpha$ -Metajodnitrobenzoëssäure.                                                                                                      | $\beta$ -Metajodnitrobenzoëssäure.                                                                                    | $\gamma$ -Metajodnitrobenzoëssäure.                                                                |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Säure       | Weiß. Schmelzp. 235°. In Wasser, namentlich salzsäurehaltigem, schwer, in den Lösungen der $\beta$ - und $\gamma$ -Säure leicht löslich. | Gelblichweiß. Schmelzpunkt 174°. In Wasser, namentlich angesäuertem, leicht löslich. Schmilzt beim Kochen mit Wasser. | Intensiv gelb. Schmelzpunkt 192°. In Wasser leicht löslich. Schmilzt nicht beim Kochen mit Wasser. |
| Baryum-salz | $(C_6H_4JNO_2CO_2)_2Ba + 3H_2O$ . Weiße glänzende Nadeln. Erst in der Wärme wasserfrei.                                                  | $(C_6H_4JNO_2CO_2)_2Ba + 6H_2O$ . Hellgelbe derbe Nadeln. Wird an der Luft wasserfrei.                                | $(C_6H_4JNO_2CO_2)_2Ba + 8H_2O$ . Intensiv gelbe Blättchen. Wird über Chlorcalcium wasserfrei.     |

(1) Haushofer, JB. f. 1877, 785. — (2) Vgl. Widmann, JB. f. 1877, 740. — (3) J. pr. Chem. [2] 18, 324.



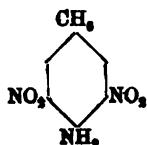
|                 | $\alpha$ -Metajodnitrobenzoesäure.                                | $\beta$ -Metajodnitrobenzoesäure.                                         | $\gamma$ -Metajodnitrobenzoesäure.                                                   |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Strontium-salz  | $(C_6H_4JNO_2CO_2)_2Sr + 4 H_2O$ . Glänzende weiße Nadeln.        | $(C_6H_4JNO_2CO_2)_2Sr$ . Derbe rüthliche Nadeln.                         | $(C_6H_4JNO_2CO_2)_2Sr + 4 H_2O$ . Gelbe Nadeln.                                     |
| Calcium-salz    | $(C_6H_4JNO_2CO_2)_2Ca + 2 H_2O$ . Lange glänzende gelbe Blätter. | $(C_6H_4JNO_2CO_2)_2Ca$ . Weiße derbe Nadeln.                             | $(C_6H_4JNO_2CO_2)_2Ca + 3 H_2O$ . Gelbe Blättchen. Aeusserst krystallisationsfähig. |
| Magnesium-salz  | Hygroskopische Blättchen.                                         | —                                                                         | —                                                                                    |
| Kalium-salz     | —                                                                 | $C_6H_4JNO_2COOK + 3 H_2O$ . Honiggelbe dicke hexagonale Prismen.         | —                                                                                    |
| Natrium-salz    | $C_6H_4JNO_2COONa + 3 H_2O$ . Schlecht ausgebildete Nadeln.       | $C_6H_4JNO_2COONa + 4 H_2O$ . Große gelbe monokline Tafeln.               | $C_6H_4JNO_2COONa + H_2O$ . Seideglänzende gelbe, leicht lösliche Nadeln.            |
| Ammonium-salz   | $C_6H_4JNO_2COONH_4 + H_2O$ . Schlecht ausgebildete Nadeln.       | —                                                                         | —                                                                                    |
| Lithium-salz    | —                                                                 | $C_6H_4JNO_2COOLi + H_2O$ . Rüthliche derbe Nadeln.                       | —                                                                                    |
| Zinksalz        | Weiß, krystallinisch, unlöslich.                                  | Weiß, amorph, unlöslich.                                                  | Weiß, amorph, unlöslich.                                                             |
| Bleisalz.       | Weiß, flockig, unlöslich.                                         |                                                                           |                                                                                      |
| Quecksilbersalz | Weiß, krystallinisch, unlöslich.                                  |                                                                           |                                                                                      |
| Silbersalz      | Weiß, amorph, unlöslich.                                          |                                                                           |                                                                                      |
| Kupfer-salz     | Hellblau, unlöslich.                                              | Hellblau, unlöslich.                                                      | Hellgrün, unlöslich.                                                                 |
| Aethyl-äther    | Schmelzpunkt $84^\circ$ .                                         | Große gelbe Tafeln, in Alkohol sehr wenig löslich. Schmelzp. $64^\circ$ . | —                                                                                    |

Die Amidirung der Nitrosäuren geht nur in eisessigsaurer Lösung glatt vor sich; die  $\gamma$ -Säure wurde bisher aus Mangel an Material nicht reducirt. Die  $\alpha$ - sowohl wie die  $\beta$ -Amidosäure geben mit

nascirendem Wasserstoff behandelt Anthranilsäure. Die Eigenschaften der beiden Amidosäuren ergeben sich aus folgender Zusammenstellung :

|                                 | $\alpha$ -Metajodamidobenzoesäure.                                                                                   | $\beta$ -Metajodamidobenzoesäure.                                                                        |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Säure                           | $C_6H_4JNH_2COOH$ . Dunkelbraune, schön ausgebildete Krystalle, in Wasser leicht löslich. Schmelzpunkt $137^\circ$ . | $C_6H_4JNH_2COOH$ . In Wasser schwer lösliche Nadeln. Schmilzt bei $209^\circ$ unter starker Zersetzung. |
| Chlorwasserstoffsaurer Salz     | $C_6H_4JNH_2COOH.HCl$ ; klare, bald rötlich werdende Nadelchen.                                                      | Wie die übrigen Salze unbeständig.                                                                       |
| Baryumsalz                      | $(C_6H_4JNH_2CO_2)_2Ba + H_2O$ . Rectanguläre Täfelchen. Sehr krystallisationsfähig.                                 | $(C_6H_4JNH_2CO_2)_2Ba$ . Glänzende Blättchen.                                                           |
| Strontiumsalz                   | Braune, schlecht ausgebildete, hygroscopische Krystalle.                                                             | $(C_6H_4JNH_2CO_2)_2Sr$ . Dunkle Nadelchen.                                                              |
| Calciumsalz                     | —                                                                                                                    | $(C_6H_4JNH_2CO_2)_2Ca + 2 H_2O$ . Dunkle Nadeln.                                                        |
| Quecksilber-, Silber-, Bleisalz | Unlösliche weiße Niederschläge.                                                                                      |                                                                                                          |
| Kupfersalz                      | Glänzend seisiggrün, unlöslich.                                                                                      | Grün, unlöslich.                                                                                         |

Th. Friederici (1) fand, daß das *Dinitroacetylulid* von Beilstein und Kuhlberg (2) bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure unter Abspaltung der Acetylgruppe *Dinitroparaamidobenzoesäure* (*Chrysanissäure*) liefert. Noch glatter verläuft merkwürdigerweise die Oxydation des entsprechenden *Dinitrotoluidins*, trotz der darin vorhandenen Amidogruppe. Die so erhaltene Chrysanissäure ist mit der bekannten identisch. Dasselbe Dinitrotoluidin :



(1) Ber. 1878, 1975. — (2) Ann. Chem. Pharm. 1888, 341. Das Dinitroacetylulid schmilzt nach Friederici nicht bei  $190,5^\circ$ , sondern bei  $195^\circ$ .

entsteht auch, indem man *m*-Nitro-*p*-trichloracetyluid (1) nitriert und dann mit alkoholischem Kali verseift. Das *Dinitrotrichloracetyluid*  $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)(NH \cdot C_3Cl_3O)$  fällt aus der tief rothen Lösung der Mononitroverbindung in sehr concentrirter Salpetersäure durch Wasser als hellgelber Niederschlag und krystallisirt aus Alkohol in langen glänzenden Prismen oder auch zu Warzen vereinigten Nadelchen. Es schmilzt bei 141 bis 142° und erstarrt zu einer zähen Masse. Das *Dinitrotoluidin* scheidet sich aus der erkaltenden alkoholischen Lösung in feinen, verfilzten, goldgelben Nadelchen ab, die bei 168° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

P. Griefs (2) hat, im Anschluß an frühere (3) Versuche mit alkoholischen Lösungen, die bei Einwirkung des Cyans auf wässrige Lösungen von *m*- und *o*-Amidobenzoesäure untersucht. Aus *m*-Amidobenzoesäure wird hierbei außer dem, auch in alkoholischer Lösung sich bildenden *m*-Amidobenzoesäurepercyanid  $\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} > NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$  eine neue damit isomere Verbindung, die *Cyancarbimidamidobenzoesäure*  $CN \cdot CNH \cdot NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$  erhalten. Ersteres scheidet sich als hochgelber Niederschlag aus, letztere in weißen Krusten, welche man durch Lösen in verdünnter Salzsäure, Entfärben der Lösung mit Kohle, Uebersättigen mit Ammoniak und Fällen mit Essigsäure reinigt (Alle diese Operationen sind in der Kälte auszuführen.) Die neue Verbindung krystallisirt mit  $\frac{1}{3}$  Mol.  $H_2O$  in weißen elliptischen Blättchen, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen und durch kochendes zersetzt werden. Kochender Alkohol löst sie ziemlich leicht. Sie reagirt sauer, bildet mit Basen und Säuren Salze und ist in höheren Temperaturen sowie beim Kochen mit Säuren sehr unbeständig. Aus Anthranilsäure entsteht vorzugs-

weise *Dicyanamidobenzoyl*  $\begin{matrix} NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \\ | \\ CN \cdot CN \end{matrix}$ . Dasselbe krystallisirt in kleinen etwas gelblichen Prismen, die ziemlich leicht lös-

(1) Dieser Bericht S. 679. — (2) Ber. 1878, 1985 u. 2180. — (3) JB. f. 1867, 410 u. f. 1869, 651.

lich sind in heißem, schwer in kaltem Alkohol, Aether und selbst in heißem Wasser. Es schmilzt unter partieller Zersetzung. Es färbt Lackmus roth und giebt mit Basen Salze; gegen Mineralsäuren ist es sehr beständig, wird aber durch Basen in der Hitze zersetzt. Am Schlusse giebt Griess eine Uebersicht über obige, sowie die früher erhaltenen Verbindungen, bezüglich deren auf die Abhandlung verwiesen wird.

F. Fittica (1) hat die der citronengelben *Nitrobenzoesäure* vom Schmelzpunkt  $142^{\circ}$  (2) entsprechende Amidobenzoesäure durch Behandlung ihres schwefels. Salzes mit salpetriger Säure in die entsprechende Diazo- und vermittelt dieser in Oxybenzoesäure übergeführt. Die so erhaltene *schwefels. Diazobenzoesäure* besteht, aus ihrer Lösung durch Aether-Alkohol gefällt, aus schwach gelblichen, ziemlich harten nadelförmigen Krystallen, die sich in Wasser leicht, nicht in Alkohol und Aether lösen. Bei der Zersetzung derselben durch Kochen mit Wasser entsteht eine *Oxybenzoesäure* vom Schmelzpunkt 188 bis  $190^{\circ}$  (mitunter auch  $194^{\circ}$ ), welche Fittica als eine neue *isomere Säure* anspricht. Sie löst sich bei  $18^{\circ}$  in 45,8 Thl. Wasser (Metaoxybenzoesäure in 108,2 Thl.) und ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Das *Baryumsalz* derselben konnte nicht krystallinisch erhalten werden. Es bildet eine bräunliche blätterige Masse von der Formel  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2]_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ . Wird die schwefels. Diazosäure statt mit Wasser mit Alkohol zersetzt, so entsteht eine Verbindung, welche die von K. A. Heintz (3) beschriebene *Äthylxybenzoesäure*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{COOH}$  zu sein scheint. Jedoch erwies sich das Baryumsalz eben so leicht in heißem als in kaltem Wasser löslich und krystallisirte aus diesem nicht, wohl aber aus Alkohol in Warzen. Die citronengelben Nitrobenzoesäuren vom Schmelzpunkt  $135^{\circ}$  und  $128^{\circ}$  scheinen dieselbe Diazoverbindung zu liefern, wie die bei  $142^{\circ}$  schmelzende.

H. Ost (4) theilte *Löslichkeitsbestimmungen* der drei Oxy-

(1) Ber. 1878, 1207. — (2) JB. f. 1877, 788. — (3) JB. f. 1869, 562. —

(4) J. pr. Chem. [3] 17, 228.

*benzoesäuren* und der *Benzoesäure* in Wasser mit; dieselben sind bereits auf Seite 59 dieses Berichtes besprochen.

A. Sadebeck (1) fand die Krystallform der *Salicylsäure* genau übereinstimmend mit der Beschreibung von Marignac (2). Die optischen Eigenschaften konnten nur unvollkommen untersucht werden und verweisen wir in dieser Beziehung auf das Original.

G. Vulpius (3) weist darauf hin, daß die als *Lösungsmittel* der *Salicylsäure* empfohlenen Substanzen, wie Borax, essig. Ammoniak, Rübenmelasse u. s. w. die *Salicylsäure* nicht als solche, sondern als Salz aufnehmen, und daß es noch eine große Reihe anderer Salze giebt, welche in dem nothwendigen Wassermanquantum gelöst in derselben Weise 5 bis 70 Proc. ihres Gewichtes an *Salicylsäure* lösen. Von wirklichen Lösungsmitteln löst Aceton circa 80 Proc., Aether circa 70 Proc., Alkohol von officineller Stärke über 60 Proc. (verdünnter bedeutend weniger), Amylalkohol circa 30 Proc., Phenol bei seiner Schmelztemperatur circa 50 Proc. *Salicylsäure*. Chloroform löst nur etwa 1 Proc. (vielleicht nur in Folge seines Alkoholgehaltes?), Wasser hält nur etwa  $\frac{1}{2}$  Proc. (4), nach vorausgegangenem Kochen etwa  $\frac{3}{4}$  Proc., jedoch nicht länger als 24 Stunden gelöst. Olivenöl hält nach dem Erwärmen dauernd  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Proc., Glycerin dauernd noch weniger gelöst.

J. Williams (5) besprach die Unterschiede der aus Gaultheriaöl und der aus käuflichem Phenol nach dem Kolbeschen Verfahren dargestellten *Salicylsäure*. Auch die reinsten käuflichen Sorten der letzteren Art geben nur verworrene Krystallisationen und sind leichter löslich als die aus Gaultheriaöl gewonnene Säure. Sie enthalten nach Williams eine andere, von Ihm aber nicht weiter untersuchte Säure, welche sich durch Umkrystallisiren des Calciumsalzes entfernen läßt. Die aus dem reinen Calciumsalz abgeschiedene Säure

(1) Ann. Phys. [3] 5, 574. — (2) Rammelsberg, die neuesten Forschungen u. s. w. Leipzig 1857. — (3) Arch. Pharm. [8] 12, 137. —

(4) Vgl. dagegen S. 59. — (5) Pharm. J. Trans. [8] 3, 785, 796.

krystallisirt dann wie die natürlich vorkommende in einzelnen getrennten Krystallnadeln und besitzt dieselben Löslichkeitsverhältnisse.

H. Kolbe (1) theilt Erfahrungen an Sich selbst über den innerlichen regelmäßigen Gebrauch der *Salicylsäure* mit, aus denen hervorgeht, daß dieselbe keinen nachtheiligen Einfluss hat.

E. Hoffmann (2) bespricht die Darstellung des *salicyls. Natriums* und empfiehlt dazu die Anwendung von reinem Natriumdicarbonat im Verhältniß von 10 Thl. des letzteren auf  $16\frac{1}{2}$  Thl. Salicylsäure. Das mit Wasser zu einem Brei angerührte Gemisch, welches jedenfalls deutlich sauer reagiren muß, weil nur durch einen geringen Säureüberschuß das Salz an der Luft haltbar bleibt, wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Für die pharmaceutische Praxis empfiehlt Hoffmann an Stelle des festen Salzes die haltbarere  $33\frac{1}{3}$  procentige Lösung, welche durch Lösen des obigen Gemenges in 44 Thl. Wasser und Erwärmen zur Austreibung der Kohlensäure bereitet wird. Sie hat bei  $10^{\circ}$  das spec. Gewicht 1,155, bei  $20^{\circ}$  1,150.

*Salicyls. Zink* krystallisirt nach F. Vigier (3) aus heißem Wasser in langen seidenglänzenden Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser, wovon zwei bei  $100^{\circ}$ , das dritte bei  $150^{\circ}$  entweicht. Es löst sich bei  $20^{\circ}$  in 20 Thl. Wasser und ist auch in Alkohol, Aether und Methylalkohol löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Bei fortgesetztem Eindampfen scheidet sie ein unlösliches basisches Salz ab, während Salicylsäure in Lösung geht.

E. Hoffmann (4) beobachtete in einer freien Säure enthaltenden 33procentigen Lösung von *salicyls. Natrium* (vgl. den vorhergehenden Artikel) bei längerem Aufbewahren die Bildung harter, wasserheller, schön ausgebildeter Krystalle von der Formel  $C_7H_5O_3Na + C_7H_5O_3$ . Durch Wasser werden die-

(1) J. pr. Chem. [2] 117, 347. — (2) Arch. Pharm. [8] 112, 448. —

(3) Pharm. J. Trans. [8] 9, 692 aus Journ. pharm. chim. [4] 117, 41. —

(4) Arch. Pharm. [8] 112, 326.

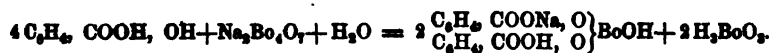
selben sofort porcellanartig weiß und in kurzer Zeit in Pseudomorphosen von Salicylsäure, aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehend, umgewandelt. In Alkohol löst sich das Salz ohne Zersetzung und kann daher durch Krystallisation einer alkoholischen Lösung von Salicylsäure und salicyls. Natron im Verhältnisse gleicher Moleküle (138:160) in kahnförmigen Blättchen gewonnen werden. Werden einige Tropfen einer solchen Lösung auf einem Objectträger eingetrocknet und ein Tropfen Wasser dazu gebracht, so sieht man bei schwacher Vergrößerung (70 mal) die moosartigen Krystalle von Salicylsäurenatriumsalicylat sich augenblicklich in lange Nadeln von Salicylsäure verwandeln. Die entgegengesetzte Umwandlung ist zu beobachten, wenn man Salicylsäurekrystalle mit einer *concentrirten* Lösung von Natriumsalicylat befeuchtet. Analoge Verbindungen erhielt Hoffmann (1) mit dem Kalium-, Lithium- und Ammoniumsalz. *Salicylsäurekaliumsalicylat* bildet sich aus concentrirter Lösung von Kaliumsalicylat und Salicylsäure merklich langsamer als das entsprechende Natriumsalz. Es krystallisirt aus der wässrigen Lösung in kleinen Nadeln, aus gesättigter alkoholischer Lösung in großen harten rhombischen Krystallen, so daß es sich in dieser Beziehung dem Natriumsalz entgegengesetzt verhält. *Salicylsäurelithiumsalicylat* bildet sich noch leichter als die Natriumverbindung durch Einwirkung wässriger Lithiumsalicylatlösung auf Salicylsäure und wird hierbei sowie aus alkoholischer Lösung in kurzen rhombischen Prismen und Octaedern erhalten. *Salicylsäureammoniumsalicylat* krystallisirt aus wässriger wie aus alkoholischer Lösung in nadel- oder moosartigen Krystallen. Das Magnesium scheint ebenfalls ein derartiges Salz zu bilden.

E. Jahns (2) hat, veranlaßt durch den mehrseitig (3) gemachten Vorschlag, Boraxlösungen als Lösungsmittel für Salicylsäure zu verwenden, das Verhalten des *Borax zur Salicylsäure* eingehend studirt. Er stellte zunächst fest, daß 1 Mol.

(1) Arch. Pharm. [3] 12, 238. — (2) Arch. Pharm. [3] 12, 212. —

(3) Rose, JB. f. 1875, 571; Thresh, JB. f. 1876, 589.

Borax nicht mehr als 4 Mol. Salicylsäure in Lösung zu halten vermag. Eine solche Lösung setzt Krusten von weißen, undurchsichtigen, warzig oder sphärisch gruppierten Krystallen ab, während die Mutterlauge neben denselben freie Borsäure ausscheidet. Die Krystalle entsprechen der Formel  $C_{14}H_{10}O_5NaBoO_2$  und können als *bordisalicyls. Natrium*  $\left. \begin{smallmatrix} C_6H_4, COONa, O \\ C_6H_4, COOH, O \end{smallmatrix} \right\} Bo.OH$  bezeichnet werden (1), wonach ihre Bildung folgendermaßen verläuft :



Das Salz kann direct erhalten werden aus Lösungen, welche 1 Mol. salicyls. Natron, 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. Borsäure, oder auch 1 Mol. Borax, 1 Mol. Natriumcarbonat und 8 Mol. Salicylsäure enthalten und in analoger Weise sind die weiter unten beschriebenen Salze dargestellt. Das in Rede stehende Natriumsalz ist wasserfrei, leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether und an diesen keine Salicylsäure abgebend. Die heisse wässrige Lösung schmeckt stark bitter, reagirt sauer und bräunt Curcumapapier; durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt, durch Essigsäure nicht verändert, durch Salzsäure unter Abscheidung von Salicylsäure zersetzt. Kaltes Wasser wirkt allmählich zersetzend. *Bordisalicyls. Kalium*  $\left. \begin{smallmatrix} C_6H_4, COOK, O \\ C_6H_4, COOH, O \end{smallmatrix} \right\} BoOH$

bildet härtere und dichtere Krystallkrusten, als das Natronsalz, die Mutterlauge zeigt weniger Neigung zur Zersetzung, als die des Natronsalzes, welche leicht, besonders beim Bewegen, Salicylsäure abscheidet. Es ist wasserfrei. *Bordisalicyls. Ammonium*  $\left. \begin{smallmatrix} C_6H_4, COONH_4, O \\ C_6H_4, COOH, O \end{smallmatrix} \right\} BoOH$ , weisse zerreibliche Krusten, die aus rundlichen Aggregaten bestehen. *Bordisalicyls. Magnesium*  $\left( \left. \begin{smallmatrix} C_6H_4, COO, O \\ C_6H_4, COOH, O \end{smallmatrix} \right\} BoOH \right)_2 Mg + 10 H_2O$ . Weiche durchsichtige,

(1) Andere mögliche Formeln sind  $\left. \begin{smallmatrix} C_6H_4, COONa, O(BoO) \\ C_6H_4, COOH, OH \end{smallmatrix} \right\}$  und  $\left. \begin{smallmatrix} C_6H_4, COONa, OH \\ C_6H_4, COOH, O(BoO) \end{smallmatrix} \right\}$



länglich sechseckige Tafeln, welche an der Luft kaum verwittern und durch kaltes Wasser trübe und oberflächlich zersetzt werden.

*Bordisalicyls. Calcium*  $\left( \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 & \text{COO} & \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_4 & \text{COOH} & \text{O} \end{smallmatrix} \right) \text{BoOH}_2 \text{Ca} + 10 \text{H}_2\text{O}.$

Durchsichtige, tafelförmige Krystalle, in heissem Wasser vor der Auflösung schmelzend, auch in kaltem Alkohol leicht löslich. Die heisse Lösung von bordisalicyls. Natron giebt mit Barytsalzen nach einigen Augenblicken einen aus kugeligen Aggregaten bestehenden Niederschlag des entsprechenden *Baryum-salzes*, das selbst in siedendem Wasser schwer löslich ist. Ebenso giebt sie Fällungen mit Blei- und Silbersalzen, nicht mit Zinksalzen, Quecksilberchlorid und Kupfersulfat. — Die Frage, ob eine mit Hülfe von Borax hergestellte Salicylsäurelösung die Säure im freien Zustande enthält, muß nach Vorstehendem verneint werden. Jahns macht schliesslich auf die Analogie in der Zusammensetzung der bordisalicyls. Salze mit der des Borsäureweinsteins und Boraxweinsteins (1) aufmerksam.

E. J. Smith (2) beschreibt weitere (3) Derivate der beim Einleiten von Chlor in eine essigsäure Lösung von Salicylsäure entstehenden *Dichlorsalicylsäure* (4). Der *Methyläther*  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{OH})\text{COOCH}_3$  krystallisirt aus Alkohol, in dem er ziemlich schwer löslich ist, in stark lichtbrechenden, bei  $142^\circ$  schmelzenden Nadeln und wird durch Kochen mit Wasser zersetzt. Der *Isobutyläther*  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{OH})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  bildet kleine weisse Nadeln, die bei  $188^\circ$  schmelzen. *Dichlorsalicylamid*  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{OH})\text{COONH}_2$ . Weisse, zu Büscheln vereinigte, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt  $209^\circ$ . Die neben der zweifach gechlorten Säure entstehende *Monochlorsalicylsäure* ist die von Hübner und Brenken (5) beschriebene. Smith und J. Macchall stellten folgende neue Abkömmlinge dieser Säure dar. *Kaliumsalz*  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{OH})\text{COOK}$ . Lange farblose, leicht lösliche Nadeln. *Natriumsalz*  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{OH})\text{COONa}$ .

(1) JB. f. 1869, 541. — (2) Ber. 1878, 1225. — (3) JB. f. 1877, 748. —

(4) Nach der vorliegenden Mittheilung giebt dieselbe mit rauchender Salpetersäure kein Nitroderivat. — (5) JB. f. 1878, 621.

Kurze gelbe, leicht lösliche Nadeln. *Lithiumsalz*  $C_6H_3Cl(OH)COOLi + 2H_2O$ . Große farblose, leicht lösliche Blättchen, welche zu Büscheln vereinigt sind. Der *Methyläther*  $C_6H_3Cl(OH)COOCH_3$  krystallisirt in langen farblosen, bei  $48^\circ$  schmelzenden Nadeln. Der *Äthyläther*  $C_6H_3Cl(OH)COOC_2H_5$  bildet kleine farblose Nadeln vom Schmelzp.  $110^\circ$ , *Acetäther*  $C_6H_3Cl(OC_2H_5O)COOH$  (1) dunkle, bei  $149^\circ$  schmelzende, in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln. *Amid*  $C_6H_3Cl(OH)CONH_2$ ; Nadeln vom Schmelzp.  $222$  bis  $223^\circ$ . Das *Monochlornitrosalicylamid*  $C_6H_3Cl(NO_2)(OH)CONH_2$  stellt gelbe, bei  $192^\circ$  schmelzende Nadeln dar, die sich in kaltem Wasser fast nicht, in heißem Wasser leicht lösen. *Kaliummonochlornitrosalicylamid*  $C_6H_3Cl(NO_2)(OK)CONH_2$ ; lange röthlich-gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. *Baryummonochlornitrosalicylamid*  $[C_6H_3Cl(NO_2)OCONH_2]_2Ba$ ; kurze dicke blutrothe, in viel heißem Wasser lösliche Nadeln.

L. Barth (2) unterwarf, zur weiteren Feststellung der Constitution der *Dioxybenzoesäure* aus Disulfobenzoësäure, sowohl den *Resorcindiäthyläther* (3), als das mit demselben in den äußeren Eigenschaften übereinstimmende Product der Destillation von Diäthylendioxybenzoësäure mit Kalk der Einwirkung von rauchender Salzsäure bei 160 bis  $200^\circ$ . In beiden Fällen wurden die früher (4) beschriebenen Harze  $C_{12}H_{10}O_3$  und  $C_{24}H_{18}O_6$  und zwar weitaus überwiegend das erstere erhalten. Die Hydroxylgruppen der Dioxybenzoësäure haben demnach zu einander dieselbe Stellung wie im Resorcin, was auch aus der Bildung des Isophtalsäurenitrils aus Disulfobenzoësäure und Cyankalium folgt (5).

J. Remsen (6) bemerkt zur Berichtigung, daß Er die von Ihm (7) beim Schmelzen von Sulfooxybenzoësäure mit Kalihydrat neben Protocatechusäure beobachtete zweite Säure nie-

(1) Im Original, wohl durch ein Versehen,  $C_6H_3Cl(OH)COO-COCH_3$  geschrieben. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 769; Ber. 1878, 1569. — (3) Der Siedepunkt desselben liegt nicht bei  $251^\circ$ , sondern bei 235 bis  $236^\circ$  (corr.). — (4) JB. f. 1877, 562. — (5) Barth schließt hieraus auf die Metastellung eines Hydroxyls zum Carboxyl (? S.). — (6) Ber. 1878, 288. — (7) JB. f. 1871, 687.

*mals* als eine *Dioxybenzoesäure* angesprochen habe. Bei einer neuerdings von A. D. Lawrie ausgeführten Wiederholung des Versuchs in größerem Maßstabe wurde dieselbe in zur näheren Untersuchung unzureichender Menge erhalten.

F. Tie mann (1) gab eine übersichtliche Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Säuren der *Protocatechursäure*, welche wir auf der folgenden Seite unter Fortlassung der Acetylderivate wiedergeben. Die zweite Tabelle (S. 766) enthält von den zu jeder dieser Säuren gehörigen Alkoholen, Aldehyden und Kohlenwasserstoffen die am genauesten untersuchten.

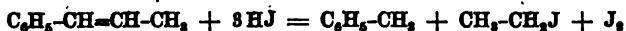
(1) Ber. 1878, 659.

| Protocatechursäurereihe<br>im engeren Sinne.                                    | Alphahomoprotocatechursäure-<br>reihe.                                                     | Hydrokaffeesäurereihe.                                                                  | Kaffeesäurereihe.                                                                                            |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Protocatechursäure<br>$C_6H_3(OH)_m(OH)_pCOOH$ .<br>Schmelzpunkt 199°.          | Alphahomoprotocatechursäure<br>$C_6H_3(OH)_m(OH)_pCH_2COOH$ .<br>Schmelzpunkt 127°.        | Hydrokaffeesäure<br>$C_6H_3(OH)_m(OH)_pCH_2CH_2COOH$ .<br>Schmelzpunkt?                 | Kaffeesäure<br>$C_6H_3(OH)_m(OH)_pCH=CHCOOH$ .<br>Zersetzt sich ohne bei bestimmter Temperatur zu schmelzen. |
| Vanillinsäure<br>$C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_pCOOH$ .<br>Schmelzpunkt 207°.            | Alphahomovanillinsäure<br>$C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_pCH_2COOH$ .<br>Schmelzpunkt 142 bis 143°.  | Hydroferulasäure<br>$C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_pCH_2CH_2COOH$ .<br>Schmelzpunkt 89 bis 90°.   | Ferulasäure<br>$C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_pCH=CHCOOH$ .<br>Schmelzpunkt 168 bis 169°.                              |
| Isovanillinsäure<br>$C_6H_3(OH)_m(OCH_3)_pCOOH$ .<br>Schmelzpunkt 250°.         | Alphahomoisovanillinsäure<br>unbekannt.                                                    | Hydroisofeulasäure<br>$C_6H_3(OH)_m(OCH_3)_pCH_2CH_2COOH$ .<br>Schmelzpunkt 146°.       | Isoferulasäure<br>$C_6H_3(OH)_m(OCH_3)_pCH=CHCOOH$ .<br>Schmelzpunkt 211 bis 212°.                           |
| Veratrinsäure<br>$C_6H_3(OCH_3)_m(OCH_3)_pCOOH$ .<br>Schmelzpunkt 174 bis 175°. | Alphahomoveratrinsäure<br>$C_6H_3(OCH_3)_m(OCH_3)_pCH_2COOH$ .<br>Schmelzpunkt 98 bis 99°. | Hydrodimethylkaffeesäure<br>$C_6H_3(OCH_3)_2CH_2CH_2COOH$ .<br>Schmelzpunkt 96 bis 97°. | Dimethylkaffeesäure<br>$C_6H_3(OCH_3)_2CH=CHCOOH$ .<br>Schmelzpunkt 180 bis 181°.                            |
| Piperonylsäure<br>$C_6H_3(O_m > CH_2)COOH$ .<br>Schmelzpunkt 228° (Fittig).     | —                                                                                          | —                                                                                       | —                                                                                                            |

| Protocatechylreihe :                                         |                                                                                     |                                                                                       |                                                                                    |
|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Homobrenzcatechin<br>$C_9H_8(OH)_2CH_3$                      | Protocatechylalkohol unbekannt                                                      | Protocatechualdehyd<br>$C_9H_8(OH)_2COH$ Schmelzp. 160°.                              | Protocatechusäure<br>$C_9H_8(OH)_2COOH$ Schmelzp. 199°.                            |
| Vanillylreihe :                                              |                                                                                     |                                                                                       |                                                                                    |
| Kreosol<br>$C_8H_8(OCH_3)_m(OH)_pCH_3$<br>Siedep. 220°.      | Vanillylalkohol<br>$C_8H_8(OCH_3)_m(OH)_pCH_2 \cdot OH$<br>Schmelzp. 105 bis 108°.  | Vanillin<br>$C_8H_8(OCH_3)_m(OH)_pCOH$<br>Schmelzp. 81°.                              | Vanillinsäure<br>$C_8H_8(OCH_3)_m(OH)_pCOOH$<br>Schmelzp. 207°.                    |
| Methylkreosol<br>$C_8H_8(OCH_3)_mCH_3$ Siedep. 214 bis 218°. | Veratrylalkohol unbekannt                                                           | Veratrylaldehyd (Methylvanillin (1))<br>$C_8H_8(OCH_3)_pCOH$<br>Schmelzp. 42 bis 48°. | Veratrylsäure<br>$C_8H_8(OCH_3)_pCOOH$<br>Schmelzp. 174 bis 175°.                  |
| Eugenol<br>$C_8H_8(OCH_3)_m(OH)_pC_2H_5$<br>Siedep. 248°.    | Coniferylalkohol<br>$C_8H_8(OCH_3)_m(OH)_pC_2H_5 \cdot OH$<br>Schmelzp. 74 bis 75°. | Coniferylreihe :                                                                      | Ferulasäure<br>$C_8H_8(OCH_3)_m(OH)_pC_2H_5 \cdot COOH$<br>Schmelzp. 168 bis 169°. |
| Methylenhomobrenzcatechin unbekannt                          | Piperonylalkohol<br>$C_8H_8(O_m > CH_3)_pCH_2OH$<br>Schmelzp. 51°.                  | Piperonylreihe :                                                                      | Piperonylsäure<br>$C_8H_8(O_m > CH_3)_pCOOH$ Schmelzp. 228°.                       |

(1) Tiemann findet den Schmelzpunkt desselben neuerdings wie oben angegeben, also in näher Uebereinstimmung mit Beckett und Wright (41° : JB. f. 1876, 808).

Derselbe hält gegenüber Erlenmeyer(1) an der Formel  $C_6H_5O_2-CH=CH-CH_3$  für das *Eugenol* fest und zeigt durch Betrachtungen, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen, wie aus derselben, unter Annahme der Mitwirkung von Wasser, die bei der Oxydation von Aceteugenol, Methyleugenol u. s. w. entstehenden Derivate abgeleitet werden können. Hinsichtlich des *Coniferylalkohols* bestätigt Er die Bildung von Acetaldehyd und Essigsäure bei der Oxydation desselben und leitet deren Bildung von dem Zerfall der Kohlenstoffseitenkette  $CH=CH-CH_2OH$  unter Mitwirkung von Wasser her, nicht von dem des Benzolkerns, da bei der Oxydation des Phenols nach Seinen Erfahrungen nur Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure auftreten, nicht aber Essigsäure. Auf denselben Ursprung führt Er die Bildung von Jodäthyl neben Jodmethyl bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Coniferylalkohol zurück und findet eine Bestätigung dieser Ansicht in dem Verhalten des *Zimmtalkohols* gegen Jodwasserstoff. Tiemann beobachtete hierbei nämlich, außer *Toluol* und *Phenylpropylen*  $C_6H_5-CH=CH-CH_3$ , im Gegensatz zu Erlenmeyer die Bildung eines schweren, in Wasser untersinkenden Alkyljodürs (Aethyljodid?), welches nach Seiner Ansicht aus dem Phenylpropylen nach der Gleichung :



entsteht. Das bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Coniferylalkohol entstehende Oel, welches Tiemann und Haarmann früher für ein Gemisch von Protocatechusäure und Brenzcatechin gehalten haben, ist wahrscheinlich dasselbe *Hombrenzcatechin* (Dioxyphenylpropylen)  $C_6H_3(OH)_2-CH=CH-CH_3$ , welches Hlasiwetz (2) auf gleichem Wege aus der Kaffeesäure erhielt.

K. U. Matsumoto (3) gab eine Zusammenstellung der *Abkömmlinge der methylierten Protocatechusäuren*, nämlich der *Veratrinsäure* (Dimethylprotocatechusäure), der *Vanillinsäure*

(1) JB. f. 1877, 580. — (2) In der JB. f. 1867, 478 angeführten Abhandlung. — (3) Ber. 1878, 122.

und *Isovanillinsäure* (der isomeren Monomethylprotocatechusäure) (1). Hier soll nur über die neu beschriebenen Derivate berichtet werden. *Isovanillinsäure* wird am besten durch 4 bis 5 stündiges Erhitzen von Veratrinsäure (2 g) mit verdünnter Salzsäure (75 ccm einer Mischung von 1 Thl. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,20 und 2 Thl. Wasser) auf 160 bis 170° dargestellt und durch Ueberführung in die Acetylverbindung gereinigt. Die Isovanillinsäure  $C_6H_3(OH)_m(OCH_3)_pCOOH$  krystallisirt in glänzenden durchsichtigen, bei 250° schmelzenden Prismen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. Es löst sich

|                           | bei 14°       | bei 100°                 |
|---------------------------|---------------|--------------------------|
| 1 Thl. Veratrinsäure in   | 2100 bis 2150 | 160 bis 185 Thl. Wasser. |
| 1 Thl. Vanillinsäure „    | 850 bis 860   | 89 bis 40 „ „            |
| 1 Thl. Isovanillinsäure „ | 1650 bis 1700 | 150 bis 160 „ „          |

Die wässrige Lösung der Isovanillinsäure giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Ihre neutralen *Alkalisalze* sind in Wasser leicht löslich, das neutrale *Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalz* krystallisirt in weißen, in Wasser unschwer löslichen Nadeln. Aus der Lösung des neutralen Ammoniaksalzes fällt Bleiacetat einen weißen krystallinischen, auch in siedendem Wasser fast unlöslichen Niederschlag, Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der sich beim Erhitzen und längerem Liegen am Licht schwärzt. — *Veratrinsäuremethyläther*  $C_6H_3(OCH_3)_2COOCH_3$  wird anfangs als ein Oel erhalten, welches bei der weiteren Reinigung erstarrt. Er bildet dann weiße geruchlose Nadeln, schmilzt bei 59 bis 60° und siedet um 300°. Zur Darstellung desselben kann sowohl Veratrinsäure als Vanillinsäure nach bekannten Methoden dienen. *Vanillinsäuremethyläther*  $C_6H_3(OCH_3)_m(OH)_pCOOCH_3$  wird ebenfalls zuerst als Oel erhalten, das nach der Destillation erstarrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in glänzenden Nadeln, die bei 62 bis 63° schmelzen und bei 285 bis 287° sieden. *Protocatechusäuremethyläther*  $C_6H_3(OH)_2COOCH_3$  wird durch

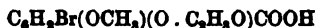
(1) Reimer und Tiemann, JB. f. 1875, 581; Beckett und Wright, JB. f. 1876, 598.

Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung von Protocatechusäure erhalten und krystallisirt aus heißem Wasser in sarten, bei  $134,5^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Seine wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine Grünfärbung. *Acetisovanillinsäure*  $C_6H_3(O \cdot C_2H_5O)_m(OCH_3)_pCOOH$  wird wie die Acetovanillinsäure (1) dargestellt. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei  $206$  bis  $207^{\circ}$  schmelzenden Schuppen, ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. — *Nitroveratrinsäuremethylläther*  $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_pCOOCH_3$  wird wie der Aethyläther (2) bereitet. Er bildet kleine, bei  $143$  bis  $144^{\circ}$  schmelzende Nadeln, die sich schwer in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol und Aether lösen. *Isomitroveratrinsäuremethylläther* entsteht durch Erhitzen von Nitrovanillinsäure mit Methyljodid und Kalihydrat; er ist in Wasser schwer, leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in harten glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $127$  bis  $128^{\circ}$ . Die Verschiedenheit dieses Körpers von dem vorherbeschriebenen beweist, daß die Nitrogruppe in der Nitrovanillinsäure eine andere Stellung einnimmt als in der Nitroveratrinsäure. Durch Verseifung desselben entsteht die *Isomitroveratrinsäure*  $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_pCOOH$ , welche in weissen wasserfreien Nadeln vom Schmelzpunkt  $200$  bis  $202^{\circ}$  krystallisirt. *Nitroacetisovanillinsäure*  $C_6H_3(NO_2)(O \cdot C_2H_5O)_m(OCH_3)_pCOOH$  wird analog der Nitroacetovanillinsäure dargestellt und krystallisirt in glänzenden, bei  $168$  bis  $169^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, die sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem und leicht in Alkohol und Aether lösen. Durch Kochen derselben mit Alkalien wird die *Nitroisovanillinsäure*  $C_6H_3(NO_2)(OH)(OCH_3)_pCOOH$  erhalten, welche aus heißem Wasser in kugelförmig gruppirten, bei  $172$  bis  $173^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt und in Alkohol und Aether leicht löslich ist. — *Amidoveratrinsäureäthyläther* wird aus dem Nitroäther durch Behandlung mit Zinn- und Salzsäure gewonnen. Er wird aus der salzs. Lösung durch ver-

(1) JB. f. 1875, 581. — (2) JB. f. 1876, 599.



dünnte Natronlauge oder Ammoniak krystallinisch abgeschieden und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, kleine farblose, bei 88 bis 89° schmelzende Nadeln. — *Bromveratrinsäure*  $C_6H_2Br(OCH_3)_2COOH$  ist schon von K ö l l e (1), wiewohl in nicht völlig reinem Zustande erhalten. Matsumoto stellt dieselbe dar durch Zutropfen von Brom (etwas mehr als 1 Mol.) zu der heißen wässerigen Lösung von Veratrinsäure (1 Mol.). Es scheidet sich ein rothes Harz aus; aus der davon abgessenen Flüssigkeit krystallisirt die Säure in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 183 bis 184°. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie *Gallussäure*. Das rothe Harz enthält *Dibromdimethylbrenzcatechin* (*Dibromveratrol*)  $C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$ , welches daraus durch Lösen in Alkohol und passenden Zusatz von Wasser zuerst emulsionsartig, dann krystallinisch abgeschieden wird. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in glänzenden harten Prismen, welche bei 83 bis 84° schmelzen. — *Bromacetvanillinsäure*

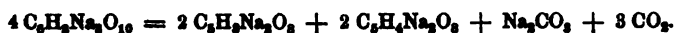


entsteht beim Bromiren der Acetvanillinsäure neben Bromvanillinsäure, welche man durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in jene, die sich viel leichter reinigen läßt, zurückverwandelt. Sie krystallisirt aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol in wasserfreien Prismen vom Schmelzpunkt 165 bis 167°. Durch Behandlung mit Kalilauge wird sie in *Bromvanillinsäure*  $C_6H_2Br(OCH_3)(OH)COOH$  übergeführt, welche in Wasser leichter löslich ist als das Acetylderivat, sehr leicht in Alkohol und Aether. Aus heißem Wasser krystallisirt sie mit 1 Mol.  $H_2O$ , welches bei 100 bis 110° entweicht. Die trockene Verbindung schmilzt bei 192 bis 193°. Erhitzt man sie mit Jodmethyl und Kalihydrat, so entsteht der *Methyläther* der oben beschriebenen Bromveratrinsäure. Das Brom ersetzt also, im Gegensatz

(1) JB. f. 1871, 621.

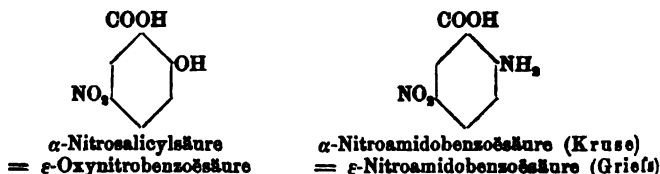
zur Nitrogruppe, in der Acetvanillinsäure dasselbe Wasserstoffatom wie in der Veratrinsäure.

M. Gruber (1) erhielt beim Einleiten von salpetriger Säure in eine durch Eis gekühlte ätherische Lösung von Protocatechusäure neben drei Nitrokörpern eine nicht mehr aromatische Säure von der (noch nicht ganz sicheren) Formel  $C_6H_6O_{10}$ . Dieselbe geht nebst einem der Nitrokörper beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser in letzteres über; fügt man zu der rothgefärbten wässerigen Lösung kohlens. Natron, so fällt noch vor der völligen Neutralisation das *saure Natriumsalz* der Säure als schwerer, pulverig-krystallinischer, weißer, fast unlöslicher Niederschlag  $C_6H_3Na_2O_{10} + 5\frac{1}{2}H_2O$  (?) heraus. Durch Versetzen der Lösung des Natronsalzes in Salpetersäure mit Barytwasser, Auswaschen des voluminösen Niederschlages, Lösen in Salpetersäure und Fällung mit Ammoniak erhält man ein *Barymsalz*  $C_6H_3Ba_2O_{10} + 2H_2O$  (?). Die freie Säure konnte noch nicht erhalten werden. — Erwärmt man das obige Natronsalz mit Wasser oder erhitzt man es mehrere Stunden auf  $130^\circ$ , so entsteht neben Kohlensäure (8,1 Proc.) und kohlens. Natron das Natronsalz einer neuen Säure  $C_5H_6O_8$  (?), welche aus der Lösung durch Bleiacetat gefällt und durch Zersetzung des in Alkohol suspendirten Niederschlages isolirt wird. Sie krystallisirt aus der concentrirten alkoholischen Lösung in feinen, weißen, sternförmig gruppirten Nadeln und löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die *Alkalisalze* sind leicht löslich. Das *Baryum* und das *Calciumsalz* sind voluminöse, in heißem Wasser lösliche Niederschläge. Das *Bleisalz* fällt zuerst voluminös, wird aber bald zu einem schweren Pulver von mikroskopischen kurzen dicken Nadeln, die in Ammoniak löslich sind. Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  giebt die Säure neuerdings Kohlensäure und Wasser. Ihre Entstehung aus der Säure  $C_6H_3O_{10}$  könnte man durch die Gleichung darstellen :

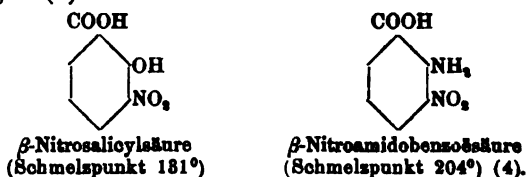


(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 188.

Nach P. Griefs (1) liefert *Uramidosalicylsäure* (*o-Uramidobenzoësäure*) bei der Behandlung mit Salpetersäure ebenso wie die *Uramidodracylsäure* (*Para-uramidobenzoësäure*) (2) nur eine *Dinitrouramidobenzoësäure*, welche mit ihren Isomeren die größte Aehnlichkeit zeigt. Durch Kochen mit Wasser wird sie in  $\epsilon$ -*Nitroamidobenzoësäure*, welche mit der von Kruse (3) untersuchten  $\alpha$ -Amidonitrobenzoësäure identisch ist, übergeführt. Ebenso ist die aus ihr durch Kochen mit Kalilauge entstehende  $\epsilon$ -*Oxynitrobenzoësäure* mit der gewöhnlichen oder  $\alpha$ -Nitrosalicylsäure identisch (Schmelzpunkt  $228^{\circ}$ ). Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert die  $\epsilon$ -Nitroamidobenzoësäure  $\alpha$ -Di-*amidobenzoësäure*. Da diese dem Paraphenylendiamin entspricht und der Ausgangspunkt Orthoamidobenzoësäure ist, so ergaben sich die Constitutionsformeln :



und demgemäß für die isomeren, aus der Salicylsäure erhaltenen Verbindungen (4) :



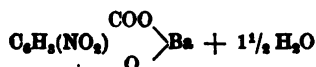
Griefs stellte ferner aus Seiner  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Nitroamidobenzoësäure die entsprechenden Oxysäuren dar.  $\alpha$ -*Oxynitrobenzoësäure*  $C_6H_5(NO_2)_{[6]}OH_{[3]}COOH_{[1]}$  ist schon in kaltem Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung wird sie in honiggelben dicken

(1) Ber. 1878, 1729. — (2) JB. f. 1872, 780. — (3) JB. f. 1877, 749. —  
 (4) Nach Hübner's [siehe (3)] Nomenklatur; Griefs bezeichnet als  $\beta$ -Verbindung eine andere (siehe unten).

Prismen mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , bei raschem Krystallisiren in Nadeln erhalten. Sie schmeckt sauer. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach rothbraun gefärbt. Die Säure wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und schmilzt bei  $169^\circ$ . Das Baryumsalz  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{COO} \rangle \text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$  bildet wohlausgebildete gelbrothe, leicht lösliche Prismen.  *$\gamma$ -Oxynitrobenzoësäure* :



ist in Wasser etwas schwerer löslich. Sie wird durch langsame Krystallisation in Tafeln und Prismen, durch schnelle in länglich vierseitigen gelblichweißen Blättchen erhalten. Die Färbung durch Eisenchlorid ist wie oben. Sie schmilzt bei  $178^\circ$  (wasserfrei ? S.) und schmeckt süß. Das Baryumsalz



bildet rothbraune, ziemlich leicht lösliche rhombische Blättchen. Folgende Uebersicht



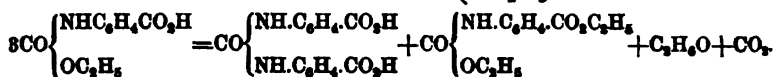
enthält sämmtliche von Griefs aus den Uramidobenzoësäuren dargestellte Nitroamidosauren. Aus allen wurden die entsprechend benannten Oxysäuren und durch Austausch von  $\text{NH}_2$  gegen Wasserstoff die von der Theorie geforderten Nitrobenzoësäuren erhalten.

C. Wachendorff (1) studirte das Verhalten der Urethanbenzoësäure [Oxäthylcarboxamidobenzoësäure von Griefs (2)]

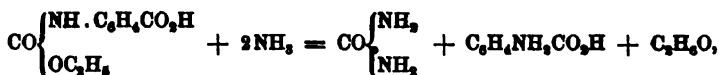
$\text{CO} \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$  in der Hitze und gegen Ammoniak. Erhitzt man die Säure wenige Grade über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie Alkohol und Kohlensäure ab; die rückständige Schmelze

(1) Ber. 1878, 701. — (2) JB. f. 1876, 748.

besteht aus *Carboxamidobenzoësäure*  $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$  (1) und *Urethanbenzoësäureäthyläther*  $\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{Bmatrix}$ :



Von den Verbindungen der Carboxamidobenzoësäure ist nur der *Aethyläther* krystallisirbar; er scheidet sich aus heissem verdünntem Alkohol in kleinen, wollig verflochtenen Nadelchen aus, die bei  $160,5^\circ$  schmelzen. Der Urethanbenzoësäureäther, welcher auch aus der Säure durch Alkohol und Chlorwasserstoffgas erhalten wird, krystallisirt aus heissem Alkohol in mikroskopischen, oft zu Zwillingen verwachsenen Täfelchen. Er ist in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform leicht löslich, ziemlich leicht in heissem Wasser, aus dem er sich in dünnen, farbigen Blättchen ausscheidet. Er zersetzt sich bei der Destillation nur zum kleinsten Theile unter Entweichen von Kohlensäure und Alkohol. — Mit alkoholischem Ammoniak zerfällt die Urethanbenzoësäure bei  $180^\circ$  in Amidobenzoësäure und Harnstoff:



ebenso deren Aethyläther unter Bildung von Amidobenzoësäureäther. Mit wässrigem Ammoniak (0,910) liefert die Urethanbenzoësäure Amidobenzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak, während ihr Aethyläther (unterhalb  $100^\circ$ ) theils verseift, theils in das Amid  $\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CONH}_2 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{Bmatrix}$  verwandelt wird. Dieses,

das *Urethanbenzamid*, besitzt schwach basische Eigenschaften. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol, selbst heissem, aus welchem es in glatten, bei  $157$  bis  $158^\circ$  schmelzenden Nadelchen krystallisirt. In Wasser ist es wenig löslich. Analog dem Ammoniak wirkt Anilin auf Urethanbenzoësäureäther, nämlich unter Bildung von Amidobenzoësäureäther und *Diphenylharnstoff*.

(1) Säure  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$  von Griess (JB. f. 1868, 710), Harnstoffbenzoesäure von Rathke und Schäfer (JB. f. 1878, 772).

Die Untersuchung von R. Fittig und W. F. Hillebrand (1) über *Chinasäure* ist schon im vorigen Bericht S. 758 besprochen.

G. Campani (2) hat den *Hippursäureamyläther* dargestellt durch Einwirkung von Amyljodid auf hippurs. Silber. Er bildet sehr kleine prismatische Nadeln von kaum gelblicher Farbe und sehr schwachem Fruchtgeruch, welche bei 27 bis 28° schmelzen und bei 21° wieder zu erstarren beginnen. Die Hippursäure löst sich in 50 Thl. Amylalkohol bei 9°, in 3 Thl. siedendem Amylalkohol und schmilzt bei 188,5°. Durch Einwirkung von Salzsäure auf eine amyalkoholische Lösung wurden nur geringe Mengen sehr unreinen Aethers erhalten.

H. Schwarz (3) hat das von Ihm (4) durch Oxydation der Hippursäure aufgefundene sogenannte *Hipparaffin* genauer untersucht. Zur Darstellung desselben wird 1 Thl. trockene, fein geriebene Hippursäure mit 2 Thl. Bleisuperoxyd innig gemischt und das Gemenge mit 4 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,35, die kurz vorher mit 4 Vol. Wasser vermischt und demnach noch warm ist, übergossen. Die Masse verdickt sich unter Entweichen von Kohlensäure und Ameisensäure und wird bei fortgesetztem Rühren fast vollkommen weifs. Man verdünnt und wäscht mit Wasser und entfernt so Bleinitrat, etwas Benzamid, Hippursäure und Benzoëssäure, dann mit kohlens. Natron die noch beigemischte Hippursäure. Das zurückbleibende Hipparaffin wird dann in heifsem Alkohol gelöst und daraus unter Zusatz von heifsem Wasser bis zur Trübung krystallisirt. Die Formel der Verbindung findet Schwarz gegen J. Maier (5) bestätigt, verdoppelt sie jedoch zu  $C_{18}H_{16}N_2O_2$ . Sie wird durch Erhitzen mit Wasser auf 170 bis 180° in Benzamid und Aldehyd (oder ein Polymeres desselben) zerlegt; noch leichter gelingt diese Zersetzung durch verdünnte Salzsäure oder Natronlauge, welche dann aber auch das Benzamid entsprechend zersetzen. Andererseits kann das Hipparaffin durch Einwirkung von Phos-

(1) Ann. Chem. 193, 194. — (2) Gazz. chim. ital. 9, 57; Ber. 1947 (Corresp.). — (3) Wien. Acad. Ber. (3. Abth.) 77, 762. — (4) JB. f. 1850, 411. — (5) JB. f. 1864, 348.

phorsäureanhydrid auf ein Gemisch von Benzamid und Aldehyd dargestellt werden. Seine Constitution ist demnach  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C_7H_5NO \\ C_7H_5NO \end{smallmatrix}$ , d. h. Aldehyd, dessen Sauerstoff durch zwei Benzamidreste ersetzt ist.

P. Schwebel (1) erhielt durch Zusatz von Bromwasser zu einer wässrigen Lösung von Phenylglycocoll bis zur bleibenden Färbung einen weissen Niederschlag von *Trißbromphenylglycocoll*  $(C_6H_2Br_3)NH-CH_2-COOH$ . Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht löslich in heissem Alkohol, aus welchem es jedoch nicht krystallisirt. Aus heissem Eisessig krystallisirt es in mikroskopischen farblosen Nadeln. *Nitroso-phenylglycocoll*  $C_6H_5.N(NO).CH_2.COOH$  wurde durch Eintragen von Kaliumnitrit in eine Lösung von Phenylglycocoll in Schwefelsäure und Stehenlassen der trüben Flüssigkeit in gelben bis braunen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $105^\circ$  erhalten. Es ist in Alkohol und Aether sehr leicht, leicht in warmem Wasser, weniger in kaltem löslich. Mit Phenol und Schwefelsäure zeigt es die Liebermann'sche Farbenreaction. Es besitzt alle Eigenschaften einer Säure.

J. Jobst und O. Hesse (2) fanden in den *Cotorinden* in sehr geringer Menge *Piperonylsäure* (3) auf. Zur Darstellung derselben werden die Rinden nach der Behandlung mit Aether mit verdünnter Kalkmilch extrahirt und die basischen Lösungen nach dem Uebersättigen mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Von *Salzen* der Piperonylsäure beschreiben Jobst und Hesse folgende neue. *Kaliumsals*  $C_8H_5O_4K + H_2O$ , hübsche Prismen, bisweilen auch warzenförmige Massen. *Natriumsals*  $C_8H_5O_4Na + H_2O$ , kleine, in kaltem Wasser äusserst leicht lösliche Prismen. *Ammoniumsals*, in kaltem Wasser leicht lösliche Prismen. Das *Calciumsals* löst sich bei  $15^\circ$  in 161 Thl. Wasser. *Kupfersals*  $(C_8H_5O_4)_2Cu + H_2O$ , schön grüner kry-

(1) Ber. 1878, 1181. — (2) Ber. 1878, 1081. — (3) Fittig und Mielck, JB. f. 1869, 594.

stallinischer Niederschlag, welcher durch kochendes Wasser in freie Säure und das *basische Salz*  $(C_8H_5O_4)_2Cu + CuH_5O_2$  zerlegt wird. Letzteres läßt sich auch direct aus dem Kaliumsalz durch Kupfersulfat in kochender verdünnter Lösung erhalten. *Bleisalz*  $(C_8H_5O_4)_2Pb + H_2O$ , weißer krystallinischer Niederschlag. *Chininsalz*  $C_8H_5O_4 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2O$ , weißse warzenförmige Krystallgruppen. *Conchininsalz*, amorpher harziger Niederschlag. *Aethyläther*  $C_8H_5O_4 \cdot C_2H_5$ , leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von fruchtätherartigem Geruch. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt Piperonylsäure eine gelbe Lösung, welche nach wenigen Minuten gelbbraun, endlich schwarz wird. Die gelbbraune Lösung scheidet beim Eingießen in Wasser einen starken flockigen rothen Niederschlag aus (der Farbstoff der Cotorinden?), die schwarze einen kohligen Niederschlag, der jedoch keineswegs Kohle ist. In beiden Fällen befindet sich in der Lösung *Protocatechusäure* (1). Kocht man Piperonylsäure anhaltend mit concentrirter Salpetersäure, so werden, wie schon Fittig und Mielck angeben, nur Kohlensäure und Oxalsäure erhalten; bei nur einige Minuten andauernder Einwirkung ist aber das Hauptproduct ein Gemisch von Nitropiperonylsäure und Methylenmononitrobrenzcatechin, welche man durch vorsichtigen Zusatz von Kali trennt. Beim Eintragen von Piperonylsäure in durch Schnee gekühlte rauchende Salpetersäure entsteht Methylen-dinitrobrenzcatechin. Die *Nitropiperonylsäure*  $C_8H_5(NO_2)O_4$  krystallisirt in glänzenden gelben Blättchen, welche sich ziemlich leicht in Wasser, namentlich kochendem lösen und bei  $172^\circ$  schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Färbung. In Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe, welche bei längerem Stehen in Braunroth, beim Kochen sogleich in Blutroth übergeht. Die Salze krystallisiren zum Theil recht gut. Das *Kaliumsalz*  $2 C_8H_4(NO_2)O_4K + H_2O$ , *Kupfersalz*  $[C_8H_4(NO_2)O_4]_2Cu + 4 H_2O$ , *Bleisalz*  $[C_8H_4(NO_2)O_4]_2Pb + H_2O$

(1) Jobst und Hesse sprechen sich gegen die von Fittig und Remsen (JB. f. 1870, 720) für die Bildung von Protocatechusäure aus Piperonylsäure aufgestellte Gleichung aus.



und *Silbersalz*  $C_6H_4(NO_2)O_4Ag$  wurden bisher untersucht. Durch Zinn- und Salzsäure entsteht eine leicht zersetzliche *Amidosäure*, welche mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung giebt. *Methylenmononitrobrenzcatechin*  $C_7H_5(NO_2)O_2$  krystallisirt aus heissem Wasser in blafgelben, sehr langen, sublimirbaren Nadeln vom Schmelzpunkt  $148^\circ$ . Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung. Es löst sich nicht in kalter Natronlauge; beim Erwärmen damit entsteht eine blutrothe Lösung, aus welcher beim Erkalten ein Theil der organischen Substanz unverändert krystallisirt. *Methylen-dinitrobrenzcatechin*  $C_7H_4(NO_2)_2O_2$  bildet gelbe Blättchen oder Prismen, welche bei  $101^\circ$  schmelzen. Gegen Eisenchlorid und Alkalien verhält es sich wie die Mononitroverbindung.

O. Stöckenius (1) stellte *Phenylamidoessigsäure*



dar durch Erhitzen von 1 Thl. Phenylbromessigsäure mit 3 Thl. wässrigem Ammoniak (spec. Gewicht 0,900) auf 100 bis  $110^\circ$ , Eindampfen zur Trockne und Ausziehen des als Nebenproduct entstehenden mandels. Ammoniaks und des Bromammoniums mit Wasser. Die Phenylamidoessigsäure ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so schwer löslich, daß sie daraus nicht umkrystallisirt werden kann; man reinigt sie durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und vorsichtiges Ausfällen mit verdünnter Salzsäure. Sie bildet weiße perlmutterglänzende Blättchen und Schüppchen, die in höherer Temperatur ohne zu schmelzen unter theilweiser Zersetzung sublimiren. In stärkeren Säuren, sowie in den caustischen und kohlens. Alkalien, in Ammoniak und Barytwasser ist sie löslich, doch lassen sich nur die Verbindungen mit starken Säuren isoliren. *Chlorwasserstoffsals*  $C_6H_5 \cdot CH(NH_2)CO_2H, HCl$ . Glänzende orthorhombische Prismen mit Pyramiden- und Domenflächen. Wird durch wenig Wasser trübe unter Ausscheidung der Amidosäure, beim Erwärmen tritt wieder Lösung ein. In Alkohol ist das Salz löslich. Mit

(1) Ber. 1878, 2003; ausführlich in der Inauguraldissertation, Marburg 1879.

Platinchlorid giebt es ein wenig beständiges Doppelsalz. *Salpeters. Salz*, helle dünne Nadeln oder grössere tafelförmige Krystalle. Es ist gegen Wasser beständiger als das salzs. Salz, wird aber durch Alkohol zersetzt. *Schwefels. Salz*



kleine Blätter oder Tafeln, die durch Wasser zersetzt werden. *Oxals. Salz*; aus stark sauren Lösungen werden asbestartige Nadeln, aus weniger sauren breite Blätter oder Tafeln erhalten, welche jedoch einen grossen Ueberschuss von Oxalsäure enthalten. *Phosphors. Salz*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}, \text{H}_3\text{PO}_4$ , gleicht im Aeusseren dem schwefelsauren. Mit Phosphorchlorid giebt die Säure Benzaldehyd. — Der Phenylamidoessigsäure analoge Säuren bilden sich bei der Einwirkung der aromatischen Amine auf Phenylbromessigsäure und zwar sind dieselben weit stärkere Säuren, welche auch mit Basen charakteristische Salze bilden. Die *Phenylanilidoessigsäure*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$  wurde dargestellt durch 5 bis 6 stündiges Kochen am Rückflusskühler von 10 g Phenylbromessigsäure, 100 bis 150 g Alkohol und 11 bis 12 g Anilin. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Brei, aus welchem die Säure durch Wasser abgeschieden wird. Die Reinigung geschieht durch wiederholte Ueberführung in das Barytsalz und gelingt nur schwierig. Die reine Säure bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen, die in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und Benzol dagegen leicht löslich sind. Man krystallisirt sie am besten um, indem man die alkoholische Lösung mit fast kochendem Wasser bis zur eben eintretenden Trübung verdünnt und erkalten läßt. Sie löst sich ferner in Säuren und Alkalien. Die Säure schmilzt unscharf und unter Zersetzung bei 164 bis 168°, läßt sich aber bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt verflüchtigen. Das *salpeters. Salz*



wird erhalten, indem man die Säure mit absolutem Alkohol zum Brei anrührt und tropfenweise Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht bis zur Lösung zufügt, worauf es sich nach einiger Zeit in dünnen Nadeln abscheidet. Stärkere Salpetersäure wirkt

verharzend, ebenso schwache beim Erwärmen. Wasser zersetzt das Salz, aus Alkohol läßt es sich dagegen umkrystallisiren. Das *salz.* *Salz*  $C_6H_5 \cdot CH(NHC_6H_5)COOH$ ,  $HCl$  wird analog dem vorigen dargestellt, da es ebenfalls durch starke Salzsäure angegriffen wird. Warzen und Krusten, die durch Wasser zersetzt werden. Ein Sulfat und Oxalat konnte nicht erhalten werden. Das *Kaliumsalz* und *Natriumsalz* werden nur in Form einer talgartigen braunen strahlig-krystallinischen Masse erhalten. Das *Baryumsalz*  $[C_6H_5 \cdot CH(NHC_6H_5)COO]_2Ba$ , bei dessen Darstellung der Umstand zu beachten ist, daß Barythydrat in der Wärme leicht zersetzend wirkt, krystallisirt über Schwefelsäure in weißen strahlenförmigen Massen. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Seine Lösung giebt mit Zink-, Cadmium- und Quecksilbersalzen weißse flockige Niederschläge, mit Eisenchlorid einen hellbraunen, mit Eisenchlortr einen weißen Niederschlag. Das *Silbersalz* ist ein weißer, am Lichte sich schwärzender Niederschlag. Das *Kupfersalz* fällt aus dem Baryumsalz durch Kupfernitrat als ein zeisiggrüner Niederschlag, der sich im Ueberschuß des letzteren löst. Kocht man diese Lösung, so scheidet sich ein braunes Salz aus, welches auch durch Kochen des grünen mit Wasser oder Alkohol erhalten wird. Das braune Salz ist wasserfrei, das grüne enthält 1 oder 2 Mol. Wasser. Auch von dem *Bleisalz* scheinen mehrere Varietäten zu existiren. Der *Aethyläther*, aus der alkoholischen Säurelösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff dargestellt, bildet gelbliche Krystallnadeln, welche bei 83 bis 84° schmelzen. — *Phenyl-p-toluidocessigsäure*  $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)COOH$  wird mittelst Paratoluidin wie die vorstehende Säure erhalten, der sie im Verhalten gleicht. Sie löst sich nicht in Wasser, in Aether oder Benzol nur zum Theil (? S.), in Alkohol vollständig, aber nicht ganz leicht. Sie schmilzt unter Zersetzung bei etwa 167 bis 170°. Das *salpeters.* *Salz* bildet feine verfilzte Nadeln, das *salzsaure* rhombische Octaëder, das schwefelsaure konnte nicht erhalten werden. Das Kalium- und Baryumsalz konnten nicht in reinem Zustande gewonnen werden. Das *Kupfersalz* existirt in mehreren wasserhaltigen grünen Varietäten und einer wasserfreien braunen.

Der *Aethyläther* bildet gelbliche Prismen vom Schmelzpunkt 89 bis 90°. — *Phenyl-o-toluidoesigsäure*



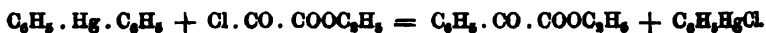
wird eben so unter Anwendung von Orthotoluidin dargestellt und bildet weisse perlmutterglänzende Schüppchen oder Blättchen, die in Wasser fast nicht, in Alkohol oder Aether leicht löslich sind und zwischen 142 und 144° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Salze mit Säuren sind sehr leicht löslich und schwierig krystallinisch zu erhalten. Das *Kupfersalz* ist ein grünes Pulver und enthält 4 oder 5 Mol. Wasser, ein wasserfreies braunes Salz wurde nicht beobachtet. Der *Aethyläther* wurde als ein Oel erhalten.

J. T. Stoddard (1) bestätigte die Formel der von Hübner und Hanemann (2) durch Oxydation von Anhydrotoluyldiamidobenzol erhaltenen Säure  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{NH}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ , welche Er *Anhydrobenzamidotoluylessäure* nennt. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem ziemlich leicht und krystallisirt daraus in feinen Nadeln, die  $1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  enthalten. In Alkohol ist sie leichter löslich und wird daraus in langen Nadeln mit  $2 \text{H}_2\text{O}$  erhalten. Sie schmilzt erst gegen 300°. Die Säure zersetzt Carbonate erst beim Erwärmen. Von ihren Salzen zeichnen sich die folgenden durch gute Krystallisation aus. *Baryumsalz*  $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ba} + 6 \text{H}_2\text{O}$ , kleine farblose zusammengewachsene Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich. *Calciumsalz*  $(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ca} + 5 \text{H}_2\text{O}$ , feine Nadelchen. *Kaliumsalz*  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{K} + 7 \text{H}_2\text{O}$ , lange seideglänzende Nadeln, die sich äusserst leicht lösen und übersättigte Lösungen bilden. *Silbersalz*  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}$ , ein weisser, gallertartiger Niederschlag. *Aethyläther*  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , farblose, bei 242 bis 243° schmelzende Nadeln. Das *Silbersalz* liefert beim Erhitzen ein krystallinisches Sublimat von basischen Eigenschaften, das *Anhydrotolylketamin*  $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{NH}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CO}$ . Die Base krystallisirt aus

(1) Ber. 1878, 298. — (2) JB. f. 1877, 485.

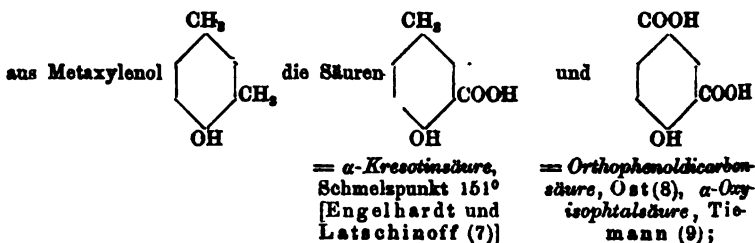
Alkohol, in dem sie sehr löslich ist, in kurzen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt  $277^{\circ}$ . Ihr *sales. Salz*  $C_{27}H_{18}N_4O, 2HCl + 2H_2O$  bildet lange Nadeln, in Wasser sehr leicht, in Salzsäure wenig löslich. Das *Platindoppelsalz*  $C_{27}H_{18}N_4O, 2HCl + PtCl_4$  (1) ist ein hellgelber Niederschlag.

L. Claisen und F. H. Morley (2) haben eine neue Bildungsweise der *Phenylglyoxylsäure* (3) aufgefunden. Während Henry (4) bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Äthyl-oxalylchlorid statt der erwarteten Propionylameisensäure Diäth-oxalsäure erhielt, entsteht beim Erhitzen des Äthyl-oxalylchlorids mit dem weniger energisch wirkenden Quecksilberdiphenyl auf  $150$  bis  $160^{\circ}$  der Äther der Phenylglyoxylsäure :

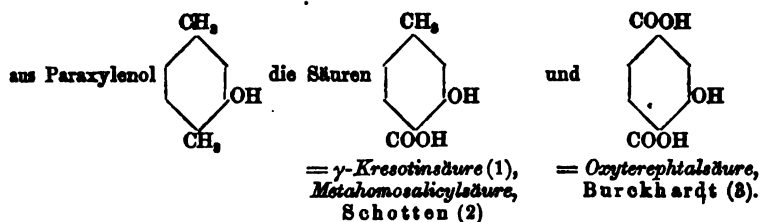


Die Reaction ist analog der von Michler (5) bewirkten Darstellung von Dimethylamidophenylglyoxylsäure aus dem genannten Säurechlorid und Dimethylanilin.

Ueber *isomere Oxytoluylsäuren* liegt eine Reihe von Arbeiten vor. O. Jacobsen (6) hat aus den von Ihm beschriebenen Xylenolen durch anhaltendes Schmelzen mit Kalihydrat je eine Oxytoluylsäure und Oxyphthalsäure erhalten, welche durch Destillation mit Wasser von einander getrennt wurden und zwar :



(1) Lant Druckfehlerverzeichnis. — (2) Ber. 1878, 1596. — (3) JB. f. 1877, 761. — (4) JB. f. 1872, 497. — (5) Ber. 1877, 404. — (6) Ber. 1878, 874, 570. — (7) JB. f. 1869, 574. — (8) JB. f. 1876, 591. — (9) JB. f. 1877, 778.



Die aus Orthoxylenol auf gleiche Art erhaltene Säure hat Jacobsen (4) später als Oxyparaxylylsäure erkannt. Aus der Beschreibung der einzelnen Säuren entnehmen wir zur Ergänzung früherer Angaben das Nachstehende. Die  $\alpha$ -Kresotinsäure schmilzt bei  $149^{\circ}$  (corrigirt  $151^{\circ}$ ). Sie ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in kaltem Wasser nur wenig, in heißem viel reichlicher. Aus heißem Petroleumäther scheidet sie sich beim Erkalten fast vollständig in langen feinen Nadeln aus. Das *Baryumsalz*  $(C_8H_7O_3)_2Ba + 2H_2O$  krystallisirt in silberglänzenden, zu dichten baumförmigen Gruppen verwachsenen Blättchen; es ist in Wasser leicht löslich. Das normale *Kupfersalz* zersetzt sich sehr leicht. Aus der anfangs grasgrünen, in mäßiger Wärme eingeengten Lösung krystallisirt zunächst freie Säure, dann ein basisches Salz in kleinen Gruppen dunkelgrüner Nadeln. Dieselben lösen sich nur sehr schwer in Wasser und gehen beim Kochen damit in ein noch basischeres grüngelbes Salz über. — Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180 bis  $185^{\circ}$  zerfällt die Säure in Kohlensäure und Parakresol. Dagegen liefert das Calciumsalz beim Destilliren mit überschüssigem Kalk Orthokresol. — Die  $\alpha$ -Oxyisophthalsäure beginnt bei  $220^{\circ}$  zu sublimiren, das Sublimat bildet deutliche, stark glänzende Krystallblättchen. Sie schmilzt bei 283 bis  $285^{\circ}$  (corr.) und zersetzt sich bei  $295^{\circ}$  unter Bräunung. Die kalte wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv kirschroth (nicht violett) gefärbt, auch bei Siedehitze oder bei Gegenwart von Salzsäure. In concentrirten Lösungen ihrer Salze verursacht Eisenchlorid eine rothbraune

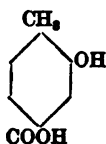
(1) Oppenheim und Pfaff, JB. f. 1875, 585. — (2) Vgl. diesen JB. S. 572. — (3) JB. f. 1877, 768. — (4) Ber. 1879, 487.

Fällung, die sich in vielem Wasser mit kirschrother Farbe löst. Das *Kobaltsalz* scheidet sich aus gemischten heißen Lösungen von Kobaltsulfat und oxyisoptals. Natron beim Erkalten in hell rosenrothen, langen, flachen Nadeln aus, welche sich beim Entwässern blau färben. Das auf analoge Art dargestellte *Kupfersalz* bildet undeutlich krystallinische rundliche Gruppen. Der *Dimethyläther*, durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure dargestellt (1), krystallisirt aus etwa verdünntem Methylalkohol in großen flachen Nadeln vom Schmelzpunkt  $96^{\circ}$ . Das *Amid*  $C_6H_3(OH)(CONH_2)_2$  entsteht aus den Aethern durch alkoholisches Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es krystallisirt aus heißem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in mikroskopischen rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt  $250^{\circ}$ . In kaltem Alkohol und in Wasser ist es fast unlöslich. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $180^{\circ}$  zerfällt die Säure in Kohlensäure und Phenol; daneben bildet sich ein dem Aurin ähnlicher Farbstoff. — Die  *$\gamma$ -Kresotinsäure* (Schmelzpunkt  $174^{\circ}$ , corrigirt  $177^{\circ}$ ) verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen viel schwieriger als die  $\alpha$ -Säure. Ihr *Barymsalz* ist schwerer löslich als das der  $\alpha$ -Säure; aus der erkaltenden Lösung scheidet es sich in harten Krusten aus, welche aus kleinen, derben, lang zugespitzten Prismen bestehen. Es ist wasserfrei. Das *Silbersalz* ist ein weißer Niederschlag, welcher sich in viel heißem Wasser löst und in rhombischen Blättchen wieder ausscheidet. Auch der weiße Niederschlag des Bleisalzes ist in heißem Wasser ziemlich reichlich löslich. Beim Erhitzen mit Salzsäure spaltet sich die  $\gamma$ -Kresotinsäure in Kohlensäure und Metakresol. — Dieselben Säuren,  $\gamma$ -Kresotinsäure und Oxyterephthalsäure, erhielt Jacobsen neben reichlichen Mengen von Essigsäure beim Schmelzen von Thymol mit Kalihydrat (2).

(1) Aus der einigermaßen concentrirten Lösung, ebenso aus der äthylalkoholischen, scheidet sich beim Einleiten des Salzsäuregases ein großer Theil der Säure als krystallinisches Pulver wieder aus, ein Verhalten, welches zur Reinigung der Säure benutzt werden kann. — (2) Vgl. Barth, diesen Bericht S. 807.

Carvacrol lieferte bei gleicher Behandlung eine andere, bei 93° schmelzende Säure (1).

E. v. Gerichten und W. Rößler (2) führten die bei 190° schmelzende *Nitrotoluylsäure* aus Cymol durch die Amidosäure (deren Schmelzpunkt Sie bei 184° fanden) in *Oxytoluylsäure* über und fanden die letztere, entgegen den Angaben von Fittica (3), identisch mit der von Flesch (4) aus Sulfotoluylsäure, von Gerichten (5) aus Chlor- und Bromtoluylsäure dargestellten Oxytoluylsäure :



Dieselbe krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, ist schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Chloroform. Sie schmilzt bei 203 bis 204° (corrigirt 206 bis 207°), ist mit Wasserdämpfen flüchtig und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Besonders charakteristisch ist das *Bleisalz*, welches mit 2 H<sub>2</sub>O in Drusen diamantglänzender Nadeln krystallisirt. Das *Calciumsalz* enthält 4 Mol. H<sub>2</sub>O. Der *Aethyläther* krystallisirt in wawellitartigen Drusen, schmilzt bei 74 bis 75° und erstarrt bei 60 bis 62°. Aus dem durch Erhitzen desselben mit Jodmethyl und Kalihydrat entstehenden Dimethyläther wurde durch Kochen mit Kali die *Methyloxytoluylsäure* erhalten. Dieselbe krystallisirt in schönen sublimirbaren Nadeln vom Schmelzpunkt 156°, löst sich nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Ihr *Baryumsalz* enthält 4 H<sub>2</sub>O. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird die Oxytoluylsäure selbst bei 270° nicht zersetzt. Ihr Kaliumsalz lieferte aber bei der Destillation mit Aetzkalk ein flüssiges Kresol, welches bei 185 bis 187° siedete und mit Kali geschmolzen nur Salicylsäure gab.

(1) Dieser Bericht S. 809. — (2) Ber. 1878, 706 und 1586. — (3) JB. f. 1875, 588. — (4) JB. f. 1878, 679. — (5) JB. f. 1877, 405.



C. L. Reimer (1) ist durch Reduction der aus Salicylsäure und Paraoxybenzoesäure mittelst Chloroform und Alkali erhaltenen Aldehydsäuren (2) zu entsprechenden *Alkoholsäuren* (3) gelangt. Zum Zwecke der Reduction wird 1 Thl. der Aldehydsäure in 10 Thl. Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach 50 Thl. 3 procentiges Natriumamalgam eingetragen. Neben der Alkoholsäure bilden sich stets harzige Nebenproducte, zu deren Abscheidung verschiedene Methoden angegeben werden. *p-Oxymethylsalicylsäure*  $C_6H_5O_4 = C_6H_5.OH.CO.OH.CH_2OH_p$ , entsteht durch Reduction von Paraldehydosalicylsäure. Sie krystallisirt aus Aether in langen Prismen, aus alkalischer Lösung beim Ansäuern in schlecht ausgebildeten Krystallen, welche 1  $H_2O$  enthalten. In Wasser ist sie sehr schwer löslich, leichter in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen zersetzt sie sich von etwa  $160^\circ$  an unter Gasentwicklung. Mineralsäuren verwandeln sie bei gelindem Erwärmen in ein klebriges Harz, concentrirte Schwefelsäure färbt sie nur schwach roth. Kalte Permanganatlösung oxydirt die Säure zu  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure, wenig heisse Kaliumdichromatlösung zu Paraldehydosalicylsäure. Von den *Salzen* sind die der *Alkalien*, des *Calciums* und *Baryums* leicht löslich. Eisenchlorid erzeugt in neutralen oder schwach ammoniakalischen Lösungen keine Fällung, sondern eine intensiv violettrothe Färbung. Quecksilberchlorid giebt in neutralen Lösungen nach einiger Zeit einen Niederschlag. Das *neutrale Silbersalz* ist in Wasser fast unlöslich, ebenso das Blei- und Kupfersalz. *o-Oxymethylsalicylsäure* (*Saligenin-o-carbonsäure*)  $C_6H_5O_4 = C_6H_5.OH.CO.OH.CH_2OH_o$ , wird aus Orthoaldehydosalicylsäure erhalten. Sie krystallisirt aus Aether in farblosen Prismen. Aus der alkalischen Lösung fällt sie beim Ansäuern meist als Oel, welches darauf zu harten, bei  $142^\circ$  schmelzenden Krystallen erstarrt. Sie ist in Wasser, namentlich heissem, leicht löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sie sich violettroth, mit

(1) Ber. 1878, 790. — (2) JB. f. 1877, 777. — (3) Vgl. Hessert, diesen Bericht S. 787.

Eisenchlorid intensiv blauviolett. Beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung verharzt sie, besonders in Gegenwart von Mineralsäuren. In ammoniakalischer Lösung wird sie durch Kaliumdichromat zur Aldehydosäure oxydirt. Die *Alkalisalze*, das *Calcium-* und *Baryumsalz*, sind leicht löslich, das *neutrale Silbersalz* ist ein krystallinischer, in heißem Wasser leicht löslicher Niederschlag. Eisenchlorid färbt auch die neutralen Lösungen blauviolett. — *Saligenin-p-carbonsäure*  $C_6H_5O_4 = C_6H_3.OH.COOH_p.CH_2OH$ , entsteht aus Orthoaldehydoxydracylsäure und ist beständiger als die vorigen. Sie läßt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und bildet ein weißes, bei  $270^\circ$  noch nicht schmelzendes Pulver. In Wasser ist die Säure etwas löslicher als Paraoxymethylsalicylsäure; sie wird weder durch Schwefelsäure noch durch Eisenchlorid gefärbt. Die *Salze* der *Alkalien*, des *Calciums* und *Baryums* sind leicht löslich; Eisenchlorid und Quecksilberchlorid bewirken in neutralen Lösungen Niederschläge.

J. Hessert (1) behandelte zur Prüfung der von Beckett und Wright (2) für das *Meconin* aufgestellten Formel  $C_6H_2(OCH_3)_2 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$  Meconin mit Barytwasser und erhielt nach Entfernung des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure beim Eindampfen ein gummiartiges, leicht lösliches Barytsalz  $[C_6H_2(OCH_3)_2(CH_2OH)COO]_2Ba$ , welches sich demnach in der That von der einbasischen *Meconinsäure* oder *Dimethoxybenzol-o-alkoholsäure* ableitet. Bei Zusatz einer stärkeren Säure giebt es *Meconin*, mit Silbernitrat und Kupferchlorid Niederschläge.

N. Nagai (3) stellte *Diacetalphahomoprotocatechusäure*  $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(O.C_2H_5O)_2CH_2.COOH$  dar durch Erhitzen von Alphahomoprotocatechusäure (4) mit Essigsäureanhydrid. Die Verbindung scheidet sich aus verdünntem Alkohol in Aggregaten mikroskopischer Krystalle aus. Sie ist in essigsäurefreiem Wasser

(1) Ber. 1878, 240. — (2) JB. f. 1876, 810. — (3) Ber. 1878, 658. — (4) JB. f. 1877, 775.

sehr schwer löslich, leichter in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 89 bis 90°.

F. Tiemann und K. U. Matsumoto (1) erhielten bei der Oxydation von *Methyleugenol* (2) mit Kaliumpermanganat neben Veratrinsäure eine in Wasser sehr viel leichter lösliche Säure, welche als *Dimethoxybenzoylcarbonsäure* (*Veratroylcarbonsäure*) ( $C_6H_3(OCH_3)_2CO \cdot COOH$ ) aufzufassen ist. Dieselbe scheidet sich aus ihrer Lösung in Wasser, Alkohol oder Aether (in denen sie ebenfalls leicht löslich ist) als ein Oel aus, welches nach längerem Stehen zu krystallwasserhaltigen platten Prismen erstarrt. Aus feuchtem Benzol krystallisirt sie in derselben Form, aus trockenem dagegen in feinen weissen Nadeln. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 100°, die trockne bei 138 bis 139°. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie roth gefärbt und dann mit rothgelber Farbe gelöst. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer. Das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz krystallisiren gut, die beiden ersteren sind im Ueberschuss von Alkali schwer löslich. Aus der Lösung des letzteren fallen Bleiacetat und Silbernitrat weisse Niederschläge. Bei weiterer Oxydation liefert die Säure Veratrinsäure, beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure. — *Alphahomoveratrinsäure*  $C_6H_3(OCH_3)_2CH_2 \cdot COOH$  entsteht bei Einwirkung von Jodmethyl und Kalihydrat auf Alphahomovanillinsäure (3). Sie krystallisirt aus Wasser in feinen wasserhaltigen Nadeln, welche im Exsiccator langsam verwitern. Die entwässerte Säure schmilzt bei 98 bis 99°, ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser etwas schwieriger löslich als die vorstehende. Sie giebt leicht übersättigte wässrige Lösungen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie nicht gefärbt.

Nach A. Guyard (4) bildet sich *Phtalsäure* : 1) beim Erhitzen von Salicylsäure mit einer Mischung von Schwefelsäure

(1) Ber. 1878, 141. — (2) JB. f. 1875, 258. — (3) JB. f. 1877, 774. —

(4) Bull. soc. chim. [3] 22, 247; Chem. News 27, 220.

und Ferrocyankalium, oder besser mit Schwefelsäure und Ameisensäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung. In beiden Fällen bewirkt das nascirende Kohlenoxyd die Synthese :



2) beim Erhitzen von Resorcin mit Schwefelsäure und Ameisensäure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 + 2\text{CO} = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ ; durch den Ueberschuß des Resorcins wird hierbei die Phtalsäure sogleich in *Fluorescein* übergeführt. 3) Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Oxalsäure und Glycerin (nicht mit Schwefelsäure). 4) Beim Erhitzen von Resorcin mit Oxalsäure und Glycerin (nicht mit Schwefelsäure); hierbei tritt die Phtalsäure wiederum in Form von Fluorescein auf. 5) Beim vorsichtigen Erhitzen von Benzoëssäure, Natriumdicarbonat und Resorcin entsteht Fluorescein, indem Benzoëssäure und Kohlensäure sich zu Phtalsäure verbinden :  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 + \text{CO}_2 = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ . 6) Beim Kochen einer Mischung von Benzylchlorid, Perchloräthan und Salpetersäure bilden sich kleine Mengen Phtalsäure.

S. Gabriel (1) stellte *substituirte Phtalanile* dar durch Zusammenschmelzen von überschüssigem Phtalsäureanhydrid mit substituirten Anilinen, bis kein Wasser mehr entwich, Auskochen der gepulverten Schmelze mit Wasser zur Entfernung der überschüssigen Phtalsäure und Umkrystallisiren des Ungelösten aus dem angegebenen Lösungsmittel. *p*-Chlorphenylphtalimid  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , aus Parachloranilin (Schmelzpunkt  $64^\circ$ ) und Phtalsäureanhydrid, krystallisirt aus siedendem Alkohol in langen feinen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $194$  bis  $195^\circ$ , leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, weniger in Aether. *p*-Bromphenylphtalimid  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ , auf analoge Art dargestellt, krystallisirt aus heißem Alkohol in feinen flachen Nadeln und Schuppen vom Schmelzpunkt  $203$  bis  $204^\circ$ , leicht löslich in Benzol, ziemlich in Eisessig, weniger in Aether. *p*-Jodphenylphtalimid  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{J}$ , krystallisirt aus Eisessig in glasglänzenden Nadeln vom Schmelz-

(1) Ber. 1878, 2260.

punkt 227 bis 228°, leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol und Aether. *m-Nitrophenylphthalimid*  $C_6H_4(CO)_2N \cdot C_6H_4(NO_2)$ . Aus Metanitrilanilin und Phtalsäureanhydrid. Krystallisirt aus siedendem Eisessig in farblosen, langen, bei 242 bis 243° schmelzenden Nadeln, wenig löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. *o-Phthalimidobenzoösäure*  $C_6H_4(CO)_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ , aus Phtalsäureanhydrid und Anthranilsäure. Das Reactionsproduct löst sich in kochendem Wasser und scheidet beim Erkalten die neue Säure in gelblichen breiten Prismen ab. Schmelzpunkt 217°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Aether. Das *Silbersalz* ist ein weißer, pulveriger Niederschlag. *m-Phthalimidobenzoösäure* wird auf analoge Art in kugeligen Krystallaggregaten oder haarfeinen Nadeln erhalten, welche bei 275,5 bis 276° schmelzen und in heissem Eisessig, weniger in Benzol und Aether löslich sind. Das *Silbersalz*  $C_6H_4(CO)_2N \cdot C_6H_4COOAg$  schießt aus heisser Lösung in radialfaserigen Krystallnadeln an. — Auf demselben Wege wurde aus Phtalsäureanhydrid und Dibrombenzidin *m-Diphtalimidodibromdiphenyl*  $[C_6H_4(CO)_2N]_2C_{12}H_8Br_2$  gewonnen, welches sich aus kochendem Eisessig feinkrystallinisch abscheidet und in Alkohol, Aether und Benzol kaum löslich ist. Schmelzpunkt 300 bis 301°. Ebenso wird vermittelst Benzidin *Diphtalimidodiphenyl* in gelben, sehr schwer löslichen und sehr hoch schmelzenden Schuppen erhalten.

O. Miller (1) theilte Näheres über die von Ihm (2) erhaltene isomere Nitrophthalsäure mit, welche Er *Isonitrophthalsäure* nennt. Phtalsäure wird von Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Erwärmt man auf dem Wasserbade, so bilden sich Nitro- und Isonitrophthalsäure in fast gleichen Mengen; nachdem dieselben durch Wasser gefällt sind, enthält das Filtrat Pikrinsäure, Essigsäure und sehr wenig Ameisensäure. Die Abscheidung der gewöhnlichen prismatischen Nitrosäure gelingt leicht durch wiederholtes Umkrystallisiren

(1) Ber. 1878, 898, 992 (Corresp.) und 1191; Bull. soc. chim. [2] 20, 587. — (2) JB. f. 1877, 765.

des Nitroproductes aus Wasser, schwieriger die der leichter löslichen, in Nadeln krystallisirenden Isonitrophthalsäure, welche mit der Pikrinsäure eine Verbindung eingeht. Letztere wird durch mechanische Aussonderung, Ueberführung in das schwer lösliche Barytsalz und Abscheidung durch Salzsäure gereinigt und bildet dann schwach gelbliche feine Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, nicht in Benzol. Sie schmilzt bei  $160^{\circ}$  und zerfällt bei  $165^{\circ}$  in Wasser und Anhydrid. Das *Baryumsalz*  $C_6H_3(NO_2)_2(CO_2)_2Ba + 2H_2O$  bildet einen hellgelben, aus mikroskopischen Blättchen bestehenden Niederschlag. Das *Silbersalz*  $C_6H_3(NO_2)_2(CO_2)_2Ag$  fällt aus der durch Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure als ein weißlicher Niederschlag, der sich schwer in reinem Wasser, ungemein leicht dagegen in ammoniakhaltigem Wasser löst und aus solcher Lösung in langen farblosen Nadeln anschießt. Neutraler *Isonitrophthalsäureäther* bildet sich neben sehr geringen Mengen des sauren Aethers beim Sättigen der alkoholischen Säurelösung mit Salzsäure. Er wird zuerst flüssig erhalten und erstarrt dann krystallinisch. Schmelzpunkt  $32^{\circ}$ . Bei der Reduction liefert er einen bei  $95^{\circ}$  schmelzenden, aus Alkohol in großen kurzen Prismen krystallisirenden *Isoamidophthalsäureäther*. Der Aether der gewöhnlichen Nitrophthalsäure kann auf demselben Wege nicht gewonnen werden; aus dem Silbersalz durch Aethyljodid dargestellt bildet er einen farblosen krystallinischen, bei  $43^{\circ}$  schmelzenden Körper. Miller weist nach, daß es nicht dieser, sondern der Isonitrophthalsäureäther gewesen sei, aus welchem Baeyer (1) die *Oxyphthalsäure* dargestellt hat, so daß diese letztere ebenfalls der *Isoreihe* angehört. — Faust's (2) Angaben über die Reduction der Nitrophthalsäure durch Zinn und Salzsäure fand Miller nicht ganz bestätigt. Während der Reduction entwich *keine* Kohlensäure, die entstehende *Zinnverbindung*  $C_6H_3(CO_2H)_2NH_2 \cdot HCl + SnCl_2 + 2H_2O$  setzt sich während der Reduction in fast farblosen Nadeln ab. Sie krystallisirt aus warmer wässriger

(1) JB. f. 1877, 765. — (2) JB. f. 1871, 631.

Lösung in hellbraunen glänzenden rhombischen Tafeln und Nadeln, scheidet sich aber aus verdünnter Salzsäure in der ursprünglichen Form und Farbe aus. Erst beim Eindampfen der mit Schwefelwasserstoff entzintten Lösung bildet sich chlorwasserstoff. Metamidobenzoësäure. Bei der Reduction der Isositrophthalsäure scheidet sich die entstehende Zinnverbindung nicht aus; schliesslich entsteht auch hier Metaamidobenzoësäure.

M. W. Iles und J. Remsen (1) zeigten, dass die durch Oxydation der Parasulfamintoluylsäure mit übermangans. Kali entstehende Sulfaminisophtalsäure (2) beim Schmelzen mit Kalihydrat die  $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure ( $\alpha$ -Oxyisophtalsäure) (3) liefert, woraus sich die Constitution der erstgenannten Säure zu  $C_6H_3(COOH)_{[1]}(COOH)_{[3]}(SONH_2)_{[4]}$  ergibt. Bezüglich der Natur des Xylolsulfamids, welches bei der Oxydation in jene Parasulfaminsäure übergeht, befanden sich Iles und Remsen, wie aus einer weiteren Mittheilung derselben (3) hervorgeht, im Irrthum.

H. J. Schmitz (4) hat einige *Substitutionsproducte der Mesitylsäure* eingehender untersucht. Trockne pulverisirte Mesitylsäure löst sich, in kleinen Antheilen in rauchende Salpetersäure eingetragen, ohne bedeutende Wärmeentwicklung. Sobald die anfängliche Rothfärbung verschwunden scheidet sich ein Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitromesitylsäure als weisser, grobkrySTALLINISCHER Niederschlag ab. Wird der ausgewaschene Niederschlag mit viel Wasser und kohlen. Baryt gekocht, so scheidet sich aus der siedend filtrirten Lösung das Barytsalz der  $\beta$ -Säure in schuppigen Tafeln oder bei schneller Abkühlung in feinen Nadeln aus, während das der  $\alpha$ -Säure in Lösung bleibt. Die  $\alpha$ -Nitromesitylsäure entsteht in vorwiegender Menge. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in heissem, aus welchem sie in langen feinen Nadeln krystallisirt. Aus Alkohol und Aether wird sie in grösseren farblosen Krystallen erhalten. Sie schmilzt bei 210

(1) Ber. 1878, 579. — (2) JB. f. 1877, 857. — (3) Ber. 1878, 888; vgl. auch O. Jacobsen, diesen Bericht, Sulfosäuren. — (4) Ann. Chem. 1882, 160; Ber. 1878, 1828.

bis  $212^{\circ}$  und erstarrt wenige Grade tiefer.  *$\alpha$ -Baryumsalz* ( $C_6H_3NO_4$ )<sub>2</sub>Ba + 4 H<sub>2</sub>O, in kaltem Wasser sehr leicht, in heißem fast in jedem Verhältniß löslich; aus der letzteren Lösung krystallisirt es beim Erkalten in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln.  *$\alpha$ -Calciumsalz*, in Wasser in jedem Verhältniß löslich und erst bei längerem Stehen über Schwefelsäure in langen seideartigen Nadeln krystallisirend.  *$\alpha$ -Magnesiumsalz*, ebenfalls sehr leicht löslich und aus der syrupösen Lösung über Schwefelsäure allmählich in Krusten auskrystallisirend. Der  *$\alpha$ -Aethyläther* krystallisirt aus Alkohol in großen Tafeln und schmilzt bei  $64$  bis  $65^{\circ}$ .  *$\beta$ -Nüromesitylsäure* ist die schon von Fittig und Brückner (1) erhaltene Säure. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in festen compacten Krystallen. Aus Alkohol, in welchem sie sich leicht löst, wird sie in großen Krystallen erhalten, welche nach Messungen von Calderon dem monoklinen System angehören;  $a:b:c = 1,1777 : 1 : 0,8131$ .  $\beta = 69^{\circ}55,5'$ . Beobachtete Formen  $c = 0P(001)$  (2),  $m = \infty P(110)$ ,  $q = +P\infty(011)$ ,  $d = +2P\infty(201)$ ,  $o = +P(111)$ ,  $b = \infty P\infty(010)$ . Winkel  $m:m = 95^{\circ}47'$ ,  $c:m = 76^{\circ}41,5'$ ,  $o:m = 52^{\circ}46'$ . Spaltbarkeit nach  $c$  vollkommen. Hinsichtlich ihres *Schmelzpunktes* zeigt die Säure ein sehr eigenthümliches Verhalten. Die aus der heißen Lösung des Barytsalzes durch Salzsäure gefällte Säure schmilzt constant bei  $174$  bis  $176^{\circ}$ . Die aus Alkohol krystallisirte Säure schmilzt dagegen zwischen  $214$  und  $220,5^{\circ}$ ; beim Abkühlen erstarrt sie erst bei  $162$  bis  $161^{\circ}$  und schmilzt nun bei abermaligem Erhitzen schon bei  $167$  bis  $168^{\circ}$ . Den letzteren Schmelzpunkt zeigt die bei  $162^{\circ}$  erstarrte Säure auch, wenn sie bis zum Erstarrungspunkt des Paraffins abgekühlt war, wogegen sie nach dem Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur wieder bei  $214$  bis  $220^{\circ}$  schmolz. Bringt man in die bei  $168^{\circ}$  geschmolzene und selbst bis über  $200^{\circ}$  erhitzte Säure ein Stäubchen der hochschmelzen-

(1) JB. f. 1867, 705; vgl. auch A. Geibel, Inauguraldissertation, Leipzig 1868. — (2) Fehlt im Verzeichniß der Flächen, ist aber in der Figur sichtbar.



den Säure, so erstarrt sie sofort und schmilzt nun erst bei 214 bis 220°.  $\beta$ -Baryumsalz  $(C_6H_3NO_4)_2Ba + 4H_2O$ , monokline Tafeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Mitunter (siehe oben) bildet es Nadeln mit  $2H_2O$ , oder enthält (bei langsamer Abscheidung)  $6H_2O$ .  $\beta$ -Calciumsalz  $(C_6H_3NO_4)_2Ca + 6H_2O$ , in heissem Wasser sehr schwer löslich und daraus bei langsamem Erkalten in farblosen zolllangen nadelförmigen (monoklinen?) Prismen krystallisirend.  $\beta$ -Methyläther  $C_6H_3NO \cdot C_2H_5$ , feine lange Nadeln oder kurze dicke Prismen vom Schmelzpunkt 72°. —  $\alpha$ -Amidomesitylsäure, aus der  $\alpha$ -Nitrosäure durch Zinn und Salzsäure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen, bei 186 bis 187° schmelzenden Nadeln.  $\beta$ -Amidomesitylsäure, schon von Fittig und Brückner beschrieben, schmilzt bei 235°. —  $\alpha$ -Bromomesitylsäure wird durch 36 stündiges Digeriren (bei gewöhnlicher Temperatur) von gepulverter Mesitylsäure mit 1 Mol. Brom neben kleineren Mengen der isomeren  $\beta$ -Säure (1) erhalten und entsteht auch aus der  $\alpha$ -Amidosäure durch Ueberführung in das Perbromid der Diazoverbindung (eine ziemlich hellgelbe, schön krystallisirende Verbindung) und anhaltendes gelindes Erwärmen desselben mit absolutem Alkohol. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht in heissem, aus welchem sie sich bei langsamer Abkühlung in zolllangen feinen Nadeln abscheidet. In Alkohol, namentlich heissem, ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus in grossen farblosen Krystallen, welche nach der Bestimmung von Calderon dem rhombischen System angehören:  $a:b:c = 0,9274:1:0,4695$ . Beobachtete Flächen  $m = \infty P 2(210)$ ,  $a = \infty P \infty(100)$ ,  $b = \infty P \infty(010)$ ,  $o = P(111)$ . Winkel  $a:o = 65^\circ 21'$ ,  $b:o = 67^\circ 17'$ . Die Krystalle schmolzen bei 146 bis 147° und erstarrten wieder bei 131°, um, von neuem erhitzt, schon bei 137 bis 138° zu schmelzen.  $\alpha$ -Baryumsalz  $(C_6H_3BrO_3)_2Ba + 4H_2O$ . Grosse farblose Krystalle, in kaltem und heissem Wasser ziemlich leicht löslich.

(1) Die Trennung beider geschieht mittelst der Baryumsalze wie bei den Nitrosäuren.

Nach Messungen von Friedländer sind dieselben monoklin:  $a:b:c = 3,0683:1:0,8040$ ;  $\beta = 63^\circ 24'$ . Flächen:  $p = \infty P(110)$ ,  $a = \infty \bar{P} \infty(100)$ ,  $d = P \infty(011)$ . Winkel  $p:p = 40^\circ 0'$ ,  $d:d = 71^\circ 20'$  (1). Vollkommen spaltbar nach dem Orthopinakoïd.  $\alpha$ -Calciumsalze  $(C_6H_3BrO_2)_2Ca + 2H_2O$ , aus heißer wässriger Lösung in sehr feinen kleinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. —  $\beta$ -Brommesitylsäure ist schon von Fittig und Storer (2) durch Oxydation des Brommesitylens erhalten. Sie entsteht auch aus der  $\beta$ -Amidomesitylsäure durch Ueberführung in das Perbromid der Diazoverbindung (einen orangefarbenen amorphen Niederschlag) und Zersetzung desselben mit Alkohol, welche sehr leicht vor sich geht. Sie ist in kaltem Wasser fast nicht, sehr schwer in heißem löslich und krystallisirt daraus in compacten Krystallen. System nach Calderon monoklin;  $a:b:c = 1,1932:1:0,7599$ .  $\beta = 70^\circ 35'$ . Beobachtete Formen  $c = 0P(001)$ ,  $m = \infty P(110)$ ,  $q = P \infty(011)$ ,  $a = \infty P \infty(100)$ . Winkel  $m:m = 96^\circ 53'$ ,  $c:m = 77^\circ 34'$ ,  $q:c = 35^\circ 41'$ . Vollkommen spaltbar nach  $c$ . Die Säure schmilzt constant bei  $212$  bis  $214^\circ$ .  $\beta$ -Baryumsalze  $(C_6H_3BrO_2)_2Ba$ , krystallisirt aus heißem Wasser in feinen, farblosen, wasserfreien Nadeln. — Zur Feststellung der Constitution der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Reihe führte Schmitz die beiden Amidosäuren durch Destillation mit gebranntem Kalk in Metaxylidine über. Das so erhaltene  $\alpha$ -m-Xylidin bildet ein farbloses, bei  $212^\circ$  (uncorr.) siedendes Oel. Das salz. Salz  $C_6H_3(NH_2).HCl$  ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich und krystallisirt daraus gewöhnlich in großen prismatischen Krystallen (I), zuweilen auch in tafelförmigen (II). Nach Messungen von Arzruni gehören die Krystalle I zum monosymmetrischen System;  $a:b:c = 0,9178:1:0,2873$ ;  $\beta = 85^\circ 46'$ . Beobachtete Flächen:  $m = \infty P(110)$ ,  $q = P \infty(001)$ ,  $b = \infty P \infty(010)$ . Winkel  $m:b = 47^\circ 32'$ ,  $q:b = 74^\circ 1'$ ,  $q:m = 76^\circ 2'$ . Langsäulenförmig nach der  $c$ -Achse. Die Krystalle II sind ebenfalls monosymmetrisch;  $a:b:c = 0,9807:1:0,9531$ .  $\beta = 83^\circ 37,5'$ . Beobachtete Flächen:

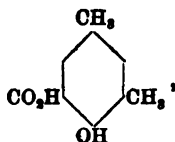
(1) Ein dritter Winkel ist nicht angegeben. — (2) JB. f. 1867, 704.

$c = 0P(001)$ ,  $m = \infty P(110)$ ,  $q = P\infty(011)$ . Winkel  $m:m = 88^\circ 31'$ ,  $c:m = 85^\circ 26,5'$ ,  $c:q = 43^\circ 27'$ . Tafelförmig nach  $c$ . Das *salpeters. Salz*  $C_6H_3(NH_2)HNO_3$  bildet prismatische, zu großen rhombischen Tafeln vereinigte Krystalle, welche sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem lösen. *Acet- $\alpha$ -Xylidin*  $C_6H_3-NH-COCH_3$  krystallisirt aus Alkohol in farblosen flachen Nadeln vom Schmelzpunkt  $127^\circ$ . — Das  $\beta$ -*Xylidin* ist ein bei  $216^\circ$  (Quecksilberfaden ganz im Dampf) constant siedendes farbloses Oel. Das *saures Salz*  $C_6H_3(NH_2)HCl$  ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus heißem beim Erkalten in großen dünnen Tafeln, beim langsamen Verdunsten in farblosen Krystallen, welche nach Arzruni zum monosymmetrischen System gehören:  $a:b:c = 0,5579:1:0,6175$ ;  $\beta = 78^\circ 23'$ . Beobachtete Formen  $c = 0P(001)$  vorherrschend,  $q = P\infty(011)$ ,  $m = \infty P(110)$ ,  $b = \infty P\infty(010)$ . Winkel  $m:m = 57^\circ 16'$ ,  $m:c = 79^\circ 39'$ ,  $b:q = 58^\circ 50'$ . Die Ebene der optischen Achsen ist die Symmetrieebene, durch  $c$  eine Achse am Rande sichtbar. — Das  $\alpha$ -Metaxylydin ist nach Schmitz identisch mit dem  $\alpha$ -Xylidin von Hofmann (1) und auch mit dem von Wroblewski (2) aus Isoxylol erhaltenen Xylidin. Letzteres (ob dasselbe? S.) liefert nach Wroblewski (3) bei Ersetzung der Amidogruppe durch Methyl Pseudocumol. Hieraus folgt für das  $\alpha$ -Metaxylydin die Formel  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(NH_2)_{[4]}$  und entsprechende Formeln für alle obigen Verbindungen der  $\alpha$ -Reihe; für das  $\beta$ -Metaxylydin die Formel  $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[2]}(CH_3)_{[3]}$  und entsprechende für alle  $\beta$ -Verbindungen. Bei der Substitution der Mesitylsäure treten Br und  $NO_2$  vorwiegend in die  $\alpha$ -Stellung, bei der Substitution des Mesitylens in die  $\beta$ -Stellung.

O. Jacobsen (4) erhielt beim Nitriren von *Mesitylsäure* nach den Angaben von Schmitz (5) ebenfalls zwei isomere

(1) JB. f. 1876, 707. — (2) JB. f. 1877, 476. Die Eigenschaften der Derivate desselben weichen zum Theil stark von Hofmann's Angaben ab. Wroblewski spricht sich daher nicht entschieden für die Identität aus. S. — (3) Ber. 1876, 497. — (4) Ber. 1878, 2052. — (5) Vgl. den vorhergehenden Artikel.

*Nitromesitylsäuren*, von denen die eine ( $\alpha$ ) bei  $212^{\circ}$  schmolz, während die andere ( $\beta$ ) ähnliche Eigenthümlichkeiten beim Schmelzen zeigte, wie sie Schmitz beschreibt. Doch beobachtete Jacobsen etwas andere Zahlenwerthe. Die aus dem Barytsalz ausgefällte oder aus Wasser oder 50 bis 60 procentigem Alkohol umkrystallisirte Säure, sowie auch die durch Verdunsten einer absolut-alkoholischen Lösung über Schwefelsäure erhaltene besaß den von Geibel (1) angegebenen Schmelzpunkt  $179^{\circ}$  und erstarrte bei  $175^{\circ}$ ; dagegen schmolzen die größeren compacten Krystalle, welche sich aus einer heißen, concentrirten, absolut-alkoholischen Lösung beim Erkalten ausschieden, bei  $228^{\circ}$  und erstarrten wieder nahe unter  $220^{\circ}$ . Die aus der  $\alpha$ -Nitrosäure dargestellte  $\alpha$ -*Amidomesitylsäure*, deren Schmelzpunkt Jacobsen bei  $190^{\circ}$  fand, liefert bei der Behandlung mit Schwefelsäure und salpetrigs. Kali dieselbe *Oxymesitylsäure*, welche zuerst von Fittig und Hoogewerff (2) durch Schmelzen von mesitylschwefels. Kali mit Kalihydrat dargestellt wurde. Diese ( $\alpha$ ) Oxymesitylsäure zerfällt nun, wie Jacobsen fand, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200 bis  $205^{\circ}$  in Kohlensäure und flüssiges Metaxylenol von der Stellung 1, 3, 4 (3). Hieraus folgt für dieselbe die Constitutionsformel :



welche die von Schmitz betreffs der Constitution der Mesitylsäurederivate gezogenen Schlüsse bestätigt.

T. L. Phipson (4) theilte Näheres über das *Melilotol* (5) mit. Dasselbe wird durch Ausziehen des wässerigen Destillats von *Melilotus officinalis* mit Aether und Verdunsten desselben sogleich in reinem Zustande erhalten. Seine Formel ist  $C_9H_8O_3$ ,

(1) Inauguraldissertation, Leipzig 1868. — (2) JB. f. 1869, 418. —

(3) Jacobsen, dieser Bericht, Sulfosäuren. — (4) Compt. rend. 66, 880. —

(5) JB. f. 1875, 852.

seine Umwandlung in Melilotsäure beim Kochen mit Kalilösung erfolgt also nach der Gleichung :



Es ist anzunehmen, daß das Melilotol bei der Bildung von Melilotsäure durch Behandlung von Cumarin  $C_9H_6O_2$  mit Natriumamalgam als intermediäres Product entsteht.

*Zimmtsäuremethylläther* ist nach R. Anschütz und L. Kinicutt (1) ein fester weißer, bei  $33,4^\circ$  schmelzender und bei  $263^\circ$  siedender Körper von sehr angenehmem Geruch. Auf Zusatz von Brom zu seiner ätherischen Lösung scheidet sich *Phenyläthylbrompropionsäuremethylläther*  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOCH_3$  in farblosen, bei  $117^\circ$  schmelzenden Krystallen ab. *Zimmtsäureäthylläther* ist eine farblose, bei  $271^\circ$  siedende Flüssigkeit. Mit Brom entsteht aus demselben *Phenyläthylbrompropionsäureäthyläther*  $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$ , große farblose Krystalle vom Schmelzpunkt  $69^\circ$ . Durch Kochen einer Lösung des letzteren in Toluol mit Silberbenzoat wurde *Dibenzoylphenylglysäureäthylläther*  $C_6H_5 \cdot CH(OC_7H_5O) \cdot CH(OC_7H_5O) \cdot COOC_2H_5$  erhalten, welcher aus Alkohol in großen gestreiften, bei  $109^\circ$  schmelzenden Krystallen anschießt. *Zimmtsäurenormalpropyläther* ist eine farblose, bei  $283$  bis  $284^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche sich mit Brom nicht zu vereinigen scheint.

R. Schiff (2) hat die *m-Nitrozimmtsäure* :



dargestellt durch 8 stündiges Erhitzen von Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) mit Essigsäureanhydrid (1 Mol.) und Natriumacetat ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) am Rückflußkühler, Auswaschen des Products mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol. Durch Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung mit Kohle gereinigt, bildet sie ein weißes Krystallpulver, das sich in kochendem Wasser wenig,

(1) Ber. 1876, 1210. — (2) Gazz. chim. ital. 8, 294; Ber. 1878, 1782 u. 1889 (Corresp.).

ziemlich leicht in warmem Alkohol, Aether und Chloroform löst. Schmelzpunkt 196 bis 197°. Bei der Oxydation liefert sie eine bei 140° schmelzende Säure. *m*-Nitrozimmtsäures Silber  $C_9H_6(NO_2)O_2Ag$  ist weiß, unlöslich, am Lichte veränderlich. *m*-Nitrozimmtsäurediäthyläther  $C_9H_6(NO_2)O_2C_2H_5$  krystallisirt aus Alkohol in sehr feinen weißen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 78 bis 79°.

F. Tiemann und N. Nagai (1) theilten eine Untersuchung der Kaffeesäure und ihrer Beziehungen zur Ferulasäure mit. Sie machen zunächst nähere Angaben über die Darstellung der letzteren Säure. Die früher (2) für *Vanillinumarin* gehaltene Verbindung hat diese Zusammensetzung nicht, sondern ist *Acetferulasäure*  $C_6H_5(OCH_3)_m(O.C_2H_3O)_pC_2H_2.COOH$ . Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, bei 196 bis 197° schmelzenden Nadeln, welche sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löslich sind. Beim Kochen mit Natronlauge geht sie in Ferulasäure über. Die *Alkali-* und *Erdalkalisalze* der Ferulasäure  $C_6H_5(OCH_3)_m(OH)_pC_2H_2.COOH$  sind in Wasser leicht löslich, die Lösungen der Alkalisalze sind gelb gefärbt. In einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung bewirkt *Silbernitrat* einen weißen, namentlich beim Erhitzen rasch schwarz werdenden Niederschlag, *Bleiacetat* einen voluminösen gelblichweißen, in Essigsäure leicht löslichen, *Kupfersulfat* einen schmutziggrünen Niederschlag, der sich in Ammoniak mit grüner Farbe löst. Wässrige Lösungen der Ferulasäure geben mit Eisenchlorid einen gelbrothen Niederschlag und färben Fehling'sche Lösung grün, beim Erhitzen scheidet sich Kupferoxydul aus. *Hydroferulasäure*  $C_6H_5(OCH_3)_m(OH)_p.CH_2-CH_2-COOH$  entsteht aus der Ferulasäure durch Behandlung mit Natriumamalgam. Sie bildet mikroskopische, bei 89 bis 90° schmelzende Tafeln und ist in heißem Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Sie bildet wie die Ferulasäure neutrale und basische Salze. Die *Alkali-* und

(1) Ber. 1878, 646. — (2) JB. f. 1876, 606.

*Erdalkalisalze* sind in Wasser leicht löslich. In einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung erzeugt *Silbernirrat* einen weißen, beim Erhitzen schnell schwarz werdenden, *Bleiacetat* einen weißen, *Kupfersulfat* nur in sehr concentrirten Lösungen einen bläulich-weißen Niederschlag, der sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst (Unterschied von Ferulasäure). *Isoferulasäure* (*Monomethylkaffeesäure*)  $C_6H_5(OH)_m(OCH_3)_pC_2H_5.COOH$  wird durch partielle Methylierung der *Kaffeesäure* (1) erhalten. 1 Mol. Kaffeesäure wird mit 2 Mol. Kalihydrat und 2 Mol. Jodmethyl erhitzt und die ätherische Lösung des Reactionsproductes mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, welche den Methyläther der Isoferulasäure löst, während gleichzeitig gebildeter dimethylkaffees. Methyläther in dem Aether gelöst bleibt. Nach dem Kochen der erstereu Lösung und dadurch bewirkter Verseifung fällt beim Ansäuern die Isoferulasäure als ein Harz aus. Durch Behandlung der Lösung in kochendem Wasser mit Bleiacetat und Schwefelwasserstoff, dann mit Thierkohle wird sie in farblosen dünnen platten Nadeln erhalten, welche bei 211 bis 212° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Aether lösen. Die Isoferulasäure bildet zwei Reihen von Salzen; dieselben sind beständiger als die der Ferulasäure. Die *Alkalisalze* sind in Wasser leicht und ohne Färbung löslich (Unterschied von Ferulasäure). Die *Erdalkalisalze* krystallisiren gut und sind etwas schwerer löslich als die der Ferulasäure. Aus der Lösung des neutralen Ammoniaksalzes fällt *Bleiacetat* einen voluminösen weißen Niederschlag, *Silbernirrat* einen weißen, sich erst bei längerem Erhitzen bräunenden und *Kupfersulfat* einen grünweißen Niederschlag, der sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst. *Hydroisofeulasäure*  $C_6H_5(OH)_m(OCH_3)_pCH_2-CH_2-COOH$  entsteht leicht aus der vorigen durch Natriumamalgam. Sie krystallisirt aus der wässrigen Lösung in feinen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 146°. Ihre *Alkali-* und *Erdalkalisalze* sind leicht löslich. In der neu-

(1) Hlasiwets, JB. f. 1867, 478; bezüglich der Constitution der Kaffeesäure siehe weiter unten.

tralen Ammoniaksalzlösung bewirkt *Silbernitrat* eine weiße Fällung, welche sich bei längerem Kochen schwärzt, aber aus siedender verdünnter Essigsäure ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann; *Bleiacetat* bewirkt nur geringe Trübung, auf Zusatz von Ammoniak Ausscheidung eines flockigen basischen Salzes; *Kupfersulfat* einen grünweißen, in Ammoniak mit blauer Farbe löslichen Niederschlag. *Methylferulasäure* oder *Dimethylkaffeesäure*  $C_6H_5(OCH_3)_2C_2H_3.COOH$  entsteht sowohl aus Ferulasäure durch Erhitzen mit je 2 Mol. Methyljodid und Kalihydrat, als aus Kaffeesäure durch gleiche Behandlung mit je 3 Mol. Aus den Reactionsproducten entfernt man die unvollständig methyilirten (noch hydroxylhaltigen) Producte durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Kalilauge. Durch Verseifung des in der ätherischen Lösung verbleibenden Methyläthers wird die genannte Säure erhalten. Sie krystallisirt aus heißem Wasser in atlasglänzenden Nadeln, welche bei 180 bis 181° schmelzen und sich in Wasser nur wenig, leicht in Alkohol und Aether lösen. Sie ist eine einbasische Säure. Die *Alkali-* und *Erdalkalisalze* sind in Wasser leicht löslich. In der Lösung des Ammoniaksalzes erzeugt *Silbernitrat* einen weißen Niederschlag, der sich selbst bei längerem Kochen nicht schwärzt, *Bleiacetat* einen weißen, in Essigsäure schwer löslichen, *Kupfersulfat* einen hellgrünen, in Ammoniak mit blauer Farbe löslichen Niederschlag. *Hydrodimethylkaffeesäure*:



aus Dimethylkaffeesäure von beiderlei Darstellung (siehe oben) mit identischen Eigenschaften erhalten, ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und wird aus wenig Wasser in krystallwasserhaltigen feinen Nadeln gewonnen, welche schon an der Luft verwittern. Wasserfrei schmilzt sie bei 96 bis 97°. Ihre *Alkali-* und *Erdalkalisalze* sind leicht löslich. *Silbernitrat* fällt aus der mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung ein weißes Salz, welches aus siedendem Wasser unverändert umkrystallisirt werden kann. *Bleiacetat* erzeugt weder in den neutralen noch ammoniakalischen Lösungen einen Niederschlag. — Nach dieser Untersuchung ist die Ferulasäure als eine methyilirte



Kaffeesäure, die Kaffeesäure selbst aber als eine Dioxysimmt-säure aufzufassen, welche die drei Seitenketten in derselben relativen Stellung enthält, wie die Protocatechussäure. Tiemann und Nagai bestätigten diese Auffassung durch Synthese der *Diacetkaffeesäure* mittelst Protocatechualdehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Die Diacetkaffeesäure :

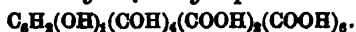


krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen weißen Nadeln, welche in Wasser nur sehr wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Sie sintert bei 170° zusammen und schmilzt bei 190 bis 191°. Wässrige Lösungen geben mit Eisenchlorid keine Reaction mehr. Beim Erhitzen mit Kalilauge geht sie in Kaffeesäure über. Tiemann und Nagai besprechen schließlich die Unterschiede in der Reaction der Protocatechussäure, Alphahomoprotocatechussäure und Kaffeesäure gegen Eisenchlorid.

C. L. Reimer (1) unterwarf die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxyisophtalsäure der Einwirkung des Chloroforms in alkalischer Lösung. Aus den ersteren Säuren entstehen hierbei gleichzeitig *Aldehydo- $\alpha$ -Oxyisophtalsäure* und *p-Aldehydosalicylsäure* (2), welche man trennt, indem man das dem ätherischen Auszug des Reactionsproductes durch Natriumdisulfidlösung entzogene und durch Kochen mit Schwefelsäure wieder abgeschiedene Säuregemisch in Ammoniak löst, Salmiak und Magnesiumsulfat zufügt und 1 bis 2 Tage stehen lässt. Das Magnesiumsals der ersteren Säure fällt hierbei krystallinisch aus. Die hieraus abgeschiedene *Aldehydo- $\alpha$ -Oxyisophtalsäure*  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_{(1)}(\text{COH})_{(2)}(\text{COOH})_{(4)}(\text{COOH})_{(1)}$  krystallisirt aus Wasser in verfilzten Nadeln, welche bei 260° unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich sehr leicht in siedendem, wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Eisenchlorid färbt die Lösung blutroth. Mit den Alkalien giebt sie, wie die übrigen Orthoaldehydoxybenzoesäuren, farblose neutrale, aber gelbe alkalische Lösungen; beide fluoresciren grün. In den neutralen Lösungen erzeugen Calcium- und Mag-

(1) Ber. 1878, 793. — (2) JB. f. 1876, 584.

neumialsalze keine Niederschläge; Baryumchlorid nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen eine krystallinische Fällung; Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung, beim Erwärmen einen flockigen Niederschlag; Silbernitrat einen gelatinösen Niederschlag, welcher über Schwefelsäure getrocknet die Formel  $C_9H_4O_6Ag_2 + H_2O$  besitzt, bei  $100^\circ$  wasserfrei wird. Die Lösung der freien Säure giebt mit Silbernitrat ein krystallinisches *saures Silbersalz*, welches in heissem Wasser leicht löslich ist. Die *basischen Salze* sind mit Ausnahme der Alkalisalze meist schwer löslich. Das *basische Kupfersalz* löst sich, frisch gefällt, in überschüssigem Ammoniak, fällt aber beim Erhitzen wieder aus und ist nun in Ammoniak fast unlöslich (dasselbe Verhalten zeigt die Orthoaldehydosalicylsäure). — Aus  $\beta$ -Oxyisophtalsäure entsteht nur eine Säure, die *Aldehydo- $\beta$ -Oxyisophtalsäure* :



Sie bildet lange feine büschelförmig gruppirte Nadeln, welche bei  $237$  bis  $238^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Bei  $100^\circ$  getrocknet enthält sie noch  $\frac{1}{2} H_2O$ . In Krystallform, Schmelzpunkt, Löslichkeit, Eisenchloridreaction und Fluorescenz der Lösungen in Wasser und in concentrirter Schwefelsäure zeigt sie grosse Uebereinstimmung mit der  $\beta$ -Oxyisophtalsäure. Aus der Lösung in Schwefelsäure wird sie durch Wasser als Krystallbrei ausgeschieden ( $\beta$ -Oxyisophtalsäure nicht). Die alkalischen Lösungen sind farblos. Von den *neutralen Salzen* ist das Calcium- und Magnesiumsalz leicht, das Baryumsalz sehr schwer löslich. Das neutrale Silbersalz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten. Seine ammoniakalische Lösung schwärzt sich beim Erhitzen nicht. Eisenchlorid färbt neutralisirte Lösungen der Säure dunkelroth. Die Lösung der freien Säure wird durch Silbernitrat nicht gefällt. In der *ammoniakalischen* Lösung bewirkt Calciumchlorid und Magnesiumsulfat keine Fällung, dagegen Baryumchlorid. Kupfersulfat giebt in schwach ammoniakalischer Lösung einen grünen Niederschlag, der sich in Ammoniak leicht löst. Die Aldehydoxyisophtalsäuren lassen sich durch Schmelzen mit Kali nicht oxydiren, weil dabei Kohlensäure abgespalten wird. Bei der

Oxydation mit Kaliumpermanganat in kalter alkalischer Lösung liefern beide dieselbe *Oxytrimesinsäure*, welche mit der Säure von Ost (1) identisch ist, jedoch nur in geringer Menge. Ihre Lösung fluorescirte nicht und zeigte mit Eisenchlorid keine Färbung, weshalb Reimer annimmt, daß die Säure von Ost durch  $\beta$ -Phenoldicarbonsäure verunreinigt gewesen sei.

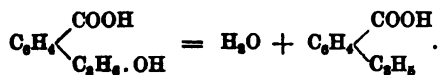
H. Ost (2) bemerkt hierzu, daß seine *Oxytrimesinsäure* vollkommen rein sei. Er überzeugte sich, daß man auch kleine Beimischungen (5 Proc.) von  $\beta$ -Phenoldicarbonsäure entweder durch Ausziehen mit Chloroform erkennen könne, oder dadurch, daß man die Oxytrimesinsäure zuvor als Magnesiumsalz abscheidet. Er hat die  $\beta$ -Phenoldicarbonsäure bei Seinen Synthesen nie mit Sicherheit beobachtet.

E. Paternò (3) weist darauf hin, daß die von H. Körner (4) beschriebene *p*-Propylbenzoesäure bereits von Paternò und Spica (5) untersucht ist und knüpft daran die Mahnung, die deutschen Chemiker möchten von den Arbeiten der italienischen mehr Notiz nehmen.

R. Meyer (6) machte die bemerkenswerthe Beobachtung, daß die *Cuminsäure* bei der Behandlung ihrer alkalischen Lösung bei Wasserbadwärme mit Kaliumpermanganat, bis letzteres nicht mehr entfärbt wird, ein Atom Sauerstoff in der Seitenkette aufnimmt und so eine *Oxypropylbenzoesäure*  $C_6H_5(C_3H_7.OH)COOH$  entsteht, welche Er in Gemeinschaft mit J. Rosicki (7) genauer untersuchte. Die erforderliche Cuminsäure wird am besten durch Oxydation von Cuminol mit Kaliumpermanganat in der Kälte dargestellt, wobei das gleiche Gewicht an Säure gewonnen wird. Ein Versuch, die Oxysäure direct aus dem Cuminol in der Wärme darzustellen, gab kein günstiges Resultat. Die *Oxypropylbenzoesäure* schmilzt, nachdem sie von einer kleinen Menge gleichzeitig gebildeter Terephtalsäure befreit ist, bei

(1) JB. f. 1876, 594 (Orthophenoltricarbonsäure). — (2) J. pr. Chem. [2] 17, 282. — (3) Gazz. chim. ital. 8, 507; Ber. 1878, 2233. — (4) Dieser Bericht S. 394. — (5) JB. f. 1877, 378. — (6) Ber. 1878, 1283. — (7) Dasselbst, 1790 und 2172.

155 bis 156°. Sie sublimirt schwierig und nicht ganz ohne Zersetzung. Aus heifs gesättigter wässriger Lösung scheidet sie sich in dendritischen Krystallen, aus verdünnterer in langen dünnen Prismen aus. In Alkohol ist sie sehr leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure wird sie in Terephthalsäure übergeführt. Das *Ammoniumsalz* ist löslich, es giebt mit Eisenchlorid keine Reaction. Das *Baryumsalz*  $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + H_2O$  und das *Calciumsalz*  $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$  sind beide leicht löslich. Das *Kupfersalz* bildet einen hellblauen amorphen Niederschlag, der sich allmählich in mikroskopische Nadeln von der Formel  $(C_{10}H_{11}O_2)_2Cu + 3H_2O$  verwandelt. Das *Bleisalz* ist ein amorpher Niederschlag, welcher in kochendem Wasser schmilzt, ohne sich merklich zu lösen. Das *Silbersalz* ist ein weisser krystallinischer lichtbeständiger Niederschlag; aus viel kochendem Wasser krystallisirt es in durchsichtigen rhombischen Tafeln von der Formel  $4C_{10}H_{11}AgO_2 + H_2O$ . Das Kalksalz lieferte beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk neben einer kleinen Menge *p-Diphenylbenzol* ein bei 140 bis 150° siedendes Gemisch von flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche Brom kräftig entfärbten (Propenyl- oder Allylbenzol?). — Kocht man die Oxypropylbenzoesäure mit sehr verdünnter Salzsäure, so verwandelt sie sich in eine viel schwerer lösliche, bei 160 bis 161° schmelzende Säure  $C_{10}H_{10}O_2$ , welche Meyer und Rosicki *Propenylbenzoesäure* nennen. Die Säure ist ungesättigt und entsteht aus der obigen durch Wasserabspaltung:



Das *Silbersalz* derselben entspricht der Formel  $C_{10}H_9AgO_2$ , das *Kupfersalz*  $(C_{10}H_9O_2)_2Cu + 7H_2O$ . Das *Baryumsalz*  $(C_{10}H_9O_2)_2Ba + H_2O$  bildet weisse glänzende Blättchen, das *Ammoniumsalz*  $C_{10}H_9(NH_4)O_2$  durchsichtige Tafeln. Der *Methyläther*  $C_{10}H_9(CH_3)O_2$  bildet sich bei der versuchten Darstellung des Oxypropylbenzoesäuremethyläthers durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der letzteren Säure und

neben Spuren des letztgenannten Aethers auch bei der Einwirkung von Methyljodid auf oxypropylbenzoës. Silber. Er schmilzt bei  $53^{\circ}$  und siedet bei  $254^{\circ}$  (corrigirt). Durch Behandlung mit Natriumamalgam wird die Propenylbenzoesäure in Cuminsäure verwandelt. Kocht man die Oxypropylbenzoesäure oder auch die Propenylbenzoesäure längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, so bildet sich eine neue Säure, welche in Wasser und Alkohol noch viel schwerer löslich ist, als die Propenylbenzoesäure und bei  $255$  bis  $260^{\circ}$  schmilzt. Sie ist mit der letzteren isomer, das *Silbersalz* entspricht der Formel  $C_{10}H_9AgO_2$ , das *Baryumsalz*  $(C_{10}H_9O_2)_2Ba + H_2O$ . Sie entfärbt Brom nur sehr langsam und wird von Natriumamalgam nicht verändert, ist demnach wahrscheinlich als ein Polymeres der Propenylbenzoesäure aufzufassen. Meyer und Rosicki machen auf die Aehnlichkeit im Verhalten der Oxypropylbenzoesäure gegen Salzsäure mit dem der Tropasäure aufmerksam.

E. Paternò und G. Mazzara (1) stellten aus dem durch Schmelzen von Cumolsulfosäure mit Kalihydrat entstehenden Cumophenol (2) durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid und Natrium eine *Cumophenolcarbonsäure* (Oxycuminsäure)  $C_6H_5(OH)(C_3H_7)COOH$  dar. Die Ausbeute jeder einzelnen Operation (wobei in 20 g auf  $145$  bis  $150^{\circ}$  erwärmtes Cumophenol 8 Stunden lang Kohlensäure eingeleitet und von Zeit zu Zeit Natrium eingetragen wurde) ist sehr gering. Die Säure wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus schwach alkoholischem Wasser gereinigt. Sie bildet flache Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen, welche bei  $120,5^{\circ}$  schmelzen und sich ohne Zersetzung verflüchtigen. In kaltem Wasser ist sie wenig löslich, reichlicher in warmem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Ferrisalzen eine intensive blauviolette Färbung. Das *Baryumsalz*  $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$  krystallisirt in verworrenen, fettig anzufühlenden Blättchen. Das *Bleisalz*  $(C_{10}H_{11}O_3)_2Pb$  ist ein weißer Niederschlag, der sich

(1) Gazz. chim. ital. 8, 389. — (2) JB. f. 1876, 455.

ein wenig in siedendem Wasser löst und sich daraus in kleinen Krystallen abscheidet. Das *Silbersalz*  $C_{10}H_{11}O_3Ag$  verhält sich ebenso und ist am Lichte leicht veränderlich. Von den bekannten Oxycuminsäuren (1) ist sie dadurch unterschieden, daß in ihr aller Wahrscheinlichkeit nach das Hydroxyl zum Propyle die Parastellung einnimmt, während in den anderen zum Carboxyl.

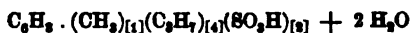
Nach L. Barth (2) entstehen beim Schmelzen von *Thymol* mit *Kalihydrat* im Wesentlichen vier Säuren. Wird die Schmelze, deren Bereitung des Näheren beschrieben ist, gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgezogen und der Aetherrückstand mit Wasser destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen fast nur *Essigsäure* über. In dem Destillationarückstande bilden sich beim Erkalten noch mit etwas Theer durchsetzte Krystalle, welche sich durch wiederholte Krystallisation aus Wasser, obwohl nur unvollkommen, zerlegen lassen in einen auch in der Hitze äußerst schwer löslichen Theil: *Oxyterephthalsäure* (3), in einen in heißem Wasser ziemlich, in kaltem sehr schwer löslichen: *Thymoocyminsäure* und in einen leicht löslichen Theil, der aus mehreren durch Bleiacetat fällbaren Substanzen neben etwas *Oxybenzoesäure* besteht. Die von Jacobsen (dieser Bericht S. 784) aus Thymol auf gleichem Wege erhaltene Oxytoluylsäure konnte Barth nie in deutlich nachweisbarer Menge erhalten. Die *Thymoocyminsäure*  $C_{10}H_{11}O_3$  krystallisirt nach wiederholtem Umkrystallisiren mit Thierkohle in farblosen, langen, dünnen, etwas zerbrechlichen Nadeln, welche bei  $143^\circ$  mitunter auch  $141^\circ$  schmelzen. In Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol löst sie sich sehr leicht, in Wasser wie oben angegeben. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht bemerkenswerth gefärbt und durch Bleiacetat nicht gefällt. Die neutralen Salze reagiren schwach sauer. Das neutrale *Natriumsalz*  $C_{10}H_{11}NaO_3 + 2$  bis  $2\frac{1}{2}H_2O$  krystallisirt in großblättrig krystallinischen Massen, bisweilen in gut ausgebildeten Tafeln.

(1) Cahours, JB. f. 1858, 324; Barth, dieser Bericht S. 807; Jacobsen, dieser Bericht S. 809. — (2) Ber. 1878, 567, 1571; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 70, Juliheft. — (3) JB. f. 1877, 768.

Es verwittert sehr leicht und ist in Wasser sehr löslich. Das *basische Natriumsalz*  $C_{10}H_{10}Na_2O_3$  bildet eine krystallinische, aus mikroskopischen Nadeln bestehende, sehr zerfließliche Masse. Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure enthält es noch  $1\frac{1}{2} H_2O$ . Das *Baryumsalz*  $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$  (bei  $130^\circ$  getrocknet) scheidet sich beim Concentriren seiner Lösung in krümelig-krystallinischen Massen, selten in kleinen Prismen aus. In Wasser leicht löslich. Das *Cadmiumsalz*  $(C_{10}H_{11}O_3)_2Cd$  bildet mikroskopische Tafeln, selten mikroskopische Prismen und enthält gewöhnlich  $1 H_2O$ , bisweilen  $3 H_2O$ . In Wasser und auch in Aether ist es ziemlich leicht löslich. Der *Aethyläther*  $C_{10}H_{11}O_3(C_2H_5)$ , vermittelt Alkohol und Salzsäuregas erhalten, ist anfangs flüssig. Nach dem Erstarren schmilzt er bei  $73$  bis  $75^\circ$ . Aus verdünntem Alkohol scheidet er sich zuerst in Oeltröpfchen, dann in langen Prismen ab. Mit Brom reagirt die Thymooxycuminsäure unter Bildung von wesentlich *Dibromthymooxycuminsäure*  $C_{10}H_{10}Br_2O_3$ . Diese schmilzt unter Wasser, löst sich darin aber nur wenig; sie löst sich sehr leicht in Alkohol, auch in verdünntem und scheidet sich daraus als ein Oel aus, das erst nach vollständigem Verjagen des Lösungsmittels krystallinisch erstarrt. Bei weiterer Einwirkung von Brom entsteht u. a. Bromphenol. Die Feststellung der Constitution der Thymooxycuminsäure, welche entweder die Formel  $C_6H_5(COOH)(OH)_m(C_2H_5)_p$  oder  $C_6H_5(CH_3)(OH)_m(C_2H_5O)_p$  besitzen kann, stieß auf unerwartete Schwierigkeiten, indem die gebräuchlichen Reactionen versagten. Von concentrirter Salzsäure wird die Säure bei  $200$  bis  $250^\circ$  nicht oder fast nicht angegriffen, oberhalb  $250^\circ$  tiefer zersetzt. Beim Erhitzen für sich über  $300^\circ$  verflüchtigt sie sich theils unzersetzt, theils zerfällt sie in Wasser und ihr *Anhydrid*  $C_{20}H_{22}O_3$ , welches als eine colophoniumartige Masse zurückbleibt und auch aus alkoholischer Lösung sich amorph ausscheidet. Durch Erhitzen der Säure mit Aetzkalk wurden zwar phenol- und anisolartige Substanzen erhalten, jedoch weder Propylphenol noch Methyläthylphenol. Bei weiterer Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Thymooxycuminsäure entsteht Oxyterephalsäure,

sowie eine leicht lösliche, mit Eisenchlorid sich röthende und durch Bleizucker fällbare Säure.

O. Jacobsen (1) theilte Näheres über die *Isooxycuminsäure* aus Carvacrol mit und beschreibt hierbei auch die Eigenschaften der Durchgangsproducte, welche in mancher Hinsicht von den älteren Angaben abweichen. Zur Darstellung des Carvacrols wurde bei 173 bis 176° siedendes Camphercymol in gewöhnlicher Schwefelsäure bei 90 bis 100° oder in schwach rauchender bei 0° gelöst. In beiden Fällen entsteht nur *eine* und zwar *dieselbe* Sulfosäure. Sie scheidet sich bei geeignetem Wasserversatz als concentrirte, beim Abkühlen erstarrende Lösung oberhalb der verdünnten Schwefelsäure ab. Wird eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung der Cymolsulfosäure mit Aether geschüttelt, so bilden sich drei Schichten, von denen die mittlere aus einer ätherhaltigen, concentrirten, wässrigen Lösung der Sulfosäure besteht. Die *Cymolsulfosäure* :



bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure große farblose, meist tafelförmige Krystalle. Das *Baryumsalz*  $(\text{C}_{10}\text{H}_{18} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ba} + 3 \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in länglichen (bis 2 cm langen), an beiden Enden zugespitzten Blättern, welche sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem viel leichter lösen. Das *Natriumsalz*  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{SO}_3\text{Na} + 5 \text{H}_2\text{O}$  ist leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten seiner Lösung in sehr großen rhombischen Blättern, die an trockener Luft rasch verwittern. Das aus demselben durch Destillation mit Schwefelsäure abgeschiedene *Cymol* siedete bei 175 bis 175,5° (unter 763 mm Druck); spec. Gewicht bei 0° 0,87180, bei 10° 0,86035; Brechungsindex für D bei 10° 1,4915. Es war, ebenso wie das als Material benutzte, optisch inactiv. Das durch Schmelzen desselben Salzen mit Kalihydrat (3 Thl.) dargestellte *Carvacrol* siedete unter 758 mm Druck bei 237°; spec. Gewicht bei 15° 0,98558, Brechungsindex für D bei 10° 1,5252. Bei -20° erstarrte es zu

(1) Ber. 1878, 1058.



einer aus langen feinen Nadeln bestehenden Masse, welche erst bei  $-3^{\circ}$  wieder schmolz. Mit Eisenchlorid gab es keine Färbung. Die *Isooxycuminsäure* wurde aus dem Carvacrol durch anhaltendes mäßiges Erhitzen mit Kalihydrat bereitet und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Sie wird aus ihren Salzlösungen durch Salzsäure in flachen Nadeln abgeschieden, welche auf Fließpapier zu einer seidenglänzenden Decke zusammen trocknen. Schmelzpunkt  $93^{\circ}$ . Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem viel leichter löslich; die kalte Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive rothviolette Färbung. In Alkohol, Aether und Chloroform löst sich die Säure sehr leicht. Das *Baryumsalz* krystallisirt in kleinen rhombischen Tafeln oder in harten kurzen Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten, aber leicht Mutterlauge einschließen und dann beim Trocknen in kleine rhombische Tafeln zerklüftet werden. Es ist ziemlich schwer löslich. Das *Calciumsalz* ist ziemlich leicht löslich. Aus der heiß gesättigten Lösung krystallisirt es in dichten Gruppen strahlig verwachsener, wasserfreier Nadeln. Das *Kaliumsalz* ist sehr leicht löslich, aber gut krystallisirbar. Seine concentrirte Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmutzig violetten Niederschlag, der sich in viel Wasser mit schön rothvioletter Farbe löst. Eisenoxydulsalze geben keine Fällung oder Färbung, Magnesiumsalze desgleichen. Zinksalze geben einen weißen Niederschlag, welcher sich aus heißem Wasser in sternförmig gruppirten Krystallblättchen ausscheidet. Aehnlich verhalten sich Cadmium- und Silbersalze. Quecksilberchlorid giebt einen amorphen weißen, in viel heißem Wasser löslichen Niederschlag. Mangansalze geben nur bei starker Concentration einen Niederschlag, der sich in der Hitze löst und beim Erkalten große blätterige Krystalle bildet. Kupfersalze bewirken eine flockige, apfelgrüne, in viel Wasser lösliche Fällung; beim Kochen der Lösung scheidet sich ein basisches Salz aus. — Die *Isooxycuminsäure* beginnt bei  $235^{\circ}$  zu sieden, zersetzt sich aber größtentheils in Kohlensäure und ein Phenol. Concentrirte Salzsäure zersetzt sie bei  $190^{\circ}$  in gleicher Weise. Das so entstehende *m-Propylphenol* siedet bei  $228^{\circ}$ . Es erstarrt bei starker Ab-

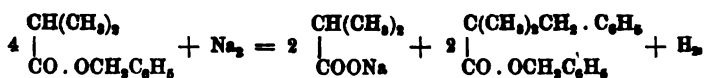
kühlung zu einer faserig-krystallinischen Masse, welche nach Entfernung des flüssig gebliebenen bei 26° schmilzt. In Wasser ist es nur spurenweise löslich, die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwach blau. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Bromiren dieses Phenols entstehen nur flüssige Producte. Beim Lösen in Schwefelsäure entsteht eine *Sulfosäure*, deren *Baryumsalz* krystallinische harte Krusten, deren *Natriumsalz* grofse Krystallblätter bildet; die Lösungen dieser Salze werden durch Eisenchlorid violettroth.

J. Züblin (1) hat die von V. Meyer (2) aus Acetessigäther und Diazobenzolnitrat erhaltene Säure, welche Er *Azobenzolacetessigsäure* nennt, eingehender untersucht. Die Salze derselben sind wohlcharakterisirte Verbindungen. Das *Kaliumsalz*  $C_{10}H_9N_2O_3K$  entsteht beim Vermischen der alkoholischen Säurelösung mit alkoholischem Kali und bildet, aus heifsem Wasser umkrystallisirt, hellgelbe Blättchen. Das *Silbersalz*  $C_{10}H_9N_2O_3Ag$  stellt, durch Fällung erhalten, ein gelbes, wenig lichtempfindliches Pulver dar, das sich beim Erhitzen ohne Verpuffung zersetzt. Das *Baryum-, Blei- und Kupfersalz* sind ebenfalls gelbe Niederschläge. Der *Aethyläther*  $C_{10}H_9N_2O_3 \cdot C_2H_5$  ist in dem rothen Harze enthalten, welches sich bei der Darstellung der Säure abscheidet und wird daraus durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in harten glasglänzenden honiggelben Krystallen oder bei schneller Ausscheidung als canariengelbes Pulver erhalten. Es schmilzt bei 59,5° und wird schon beim Lösen in verdünnter wässriger Kalilauge verseift. Der letztere Vorgang findet auch bei der Darstellung der Säure statt, bei welcher zuerst der Aethyläther entsteht. Die *p-Azotoluolacetessigsäure*  $C_6H_4(CH_3)N_2-CH \begin{smallmatrix} \text{CO-CH}_3 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$  ist nach Bildung und Eigenschaften der vorigen Säure durchaus analog. Sie krystallisirt aus Alkohol in langen orangegelben, lebhaft

(1) Ber. 1878, 1417. — (2) JB. f. 1877, 770.

glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 188 bis 190°. Der *Aethyläther* schmilzt bei 74° und gleicht im Uebrigen dem vorstehenden. — Substituirte Acetessigäther scheinen nicht leicht gemischte Azoverbindungen zu geben.

W. R. Hodgkinson (1) hat die Einwirkung von Natrium auf *Isobuttersäurebenzyläther* untersucht und dieselbe, wie erwartet, der das Natrium auf die Benzyläther normaler Fettsäuren (2) nicht ganz conform gefunden. Man erhält den genannten Aether durch 4 bis 5 tages Erhitzen von isobutters. Kali mit Benzylchlorid und Alkohol am Rückflusskühler als stark lichtbrechende, sehr angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 228° (Thermometer ganz im Dampf) und dem spec. Gew. 1,0160 bei 22° gegen Wasser von 17,5°. Natrium wirkt auf den Aether erst bei der Schmelztemperatur des ersteren; die alsdann eintretende heftige Reaction vollzieht sich ohne weitere Erwärmung. Ihre Producte, welche zum Theil nur durch Fractioniren unter vermindertem Druck getrennt werden konnten, sind theils primäre: *Benzyl dimethylbenzylacetat*, isobutters. Natron und Wasserstoff,



theils secundäre: Toluol, Benzoësäure und ein Oel ( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$ )<sub>n</sub> für deren Bildung sich noch keine Gleichung aufstellen läßt. Das *Benzyl dimethylbenzylacetat* ist eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 280 bis 285° bei gewöhnlichem Druck, 200 bis 210° bei 40 mm Druck und dem spec. Gewicht 1,0285 bei 18°. Sie wird von Alkalien außerordentlich schwierig angegriffen und zwar unter Bildung von Isobuttersäure, Benzoësäure und Toluol. Natrium wirkt darauf beim Schmelzpunkte des Metalles ein, die Producte sind Isobuttersäure, Benzoësäure und das Oel ( $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$ )<sub>n</sub> welches unter 40 mm Druck bei etwa 280°, unter gewöhnlichem Druck bei 350 bis 355° siedet.

(1) Chem. Soc. J. 88, 495. — (2) Vgl. diesen Bericht 741.

E. Drechsel und H. Möller (1) stellten in analoger Weise wie den Carbokomensäureäther (2) *Carbogallussäureäther*  $C_{12}H_{14}O_7$  dar. Derselbe krystallisirt in weißen Nadelchen, ist in Alkohol leicht, in Aether schwerer löslich. Er schmilzt bei  $116,5^\circ$  (uncorr.), sowie auch unter kochendem Wasser, in welchem er sich dann löst und beim Erkalten krystallisirt.

J. Hummel (3) machte eine Mittheilung über die durch Oxydation des Phenanthrenchinons entstehende *Diphensäure*. Den *Diphensäureäthyläther*  $C_{12}H_8(CO_2C_2H_5)_2$  (4) konnte Er im festen Zustande erhalten. Aus nicht zu concentrirter alkoholischer Lösung krystallisirt derselbe in farblosen Würfeln, zuweilen in den für das Kochsalz charakteristischen Hohlpyramiden. Schmelzpunkt  $42^\circ$ . Durch oxydirende Substanzen wird die Diphensäure entweder nicht verändert, oder gänzlich verbrannt (5). *Dinitrodiphensäure*  $C_{12}H_6(NO_2)_2(CO_2H)_2 + H_2O$  wird durch Erwärmen von Diphensäure mit 4 Thl. rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade dargestellt und durch Umkrystallisiren des Baryumsalzes gereinigt. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in langen glänzenden, schwach gelblichen Nadeln, ist leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem, leicht in Alkohol. Die erst bei 150 bis  $160^\circ$  wasserfrei werdende Säure schmilzt bei 248 bis  $249^\circ$ . Das *Baryumsalz*  $C_{12}H_6(NO_2)_2O_4Ba + 6H_2O$  krystallisirt aus heissem Wasser in langen feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Durch Zinn und Salzsäure wird die Säure in der Wärme leicht reducirt. Beim Erkalten krystallisirt das *Zinnchlorürdoppelsalz* der *Amidosäure* in quadratischen, an der Luft rasch verwitternden Prismen. Die daraus abgechiedene *salz. Diamidodiphensäure* bildet farblose fettglänzende Blättchen, die freie *Diamidodiphensäure* ein weisses, bei 250 bis  $251^\circ$  schmelzendes, in heissem Wasser und Alkohol fast unlösliches Pulver. Sie ist mit der Säure von Struve (6) identisch.

(1) J. pr. Chem. [2] 113, 164. — (2) Dieser Bericht S. 785. — (3) Ann. Chem. 119, 128. — (4) Ostermeyer, JB. f. 1874, 665. — (5) Vgl. Anschütz und Japp, dieser Bericht S. 670. — (6) JB. f. 1877, 808.

A. Schmitz (1) hat die *Phenylbenzoesäure* (*Diphenylmonocarbonsäure* (2)) genauer untersucht. Das Diphenylketon verbindet sich anfangs nur schwierig mit dem schmelzenden Kalihydrat, auf welchem es im geschmolzenen Zustande schwimmt. So lange dies der Fall ist, muß die Temperatur sehr niedrig gehalten werden. Hat sich Alles gelöst, so steigert man unter Umrühren die Temperatur, bis die zuerst schwarzbraune Masse eine mattrothe Farbe angenommen hat. Die aus der Schmelze abgeschiedene Phenylbenzoesäure wird durch Umkrystallisiren ihres Baryumsalzes von einer höher (bei  $193^{\circ}$ ) schmelzenden Säure gereinigt, welche sich besonders dann bildet, wenn das angewendete Diphenylketon nicht frei war von dem bei seiner Darstellung sich bildenden rothen Körper. Die Phenylbenzoesäure ist in kaltem Wasser nicht, in heißem nur schwer löslich, leicht in heißem Alkohol, aus welchem sie in kleinen wasserhellen Nadeln krystallisirt. Sie schmilzt bei  $110$  bis  $111^{\circ}$ . Das *Baryum Salz*  $(C_{13}H_9O_2)_2Ba + H_2O$  scheidet sich beim Erwärmen seiner Lösungen in Krystallen ab, während sich kalte Lösungen sehr stark concentriren lassen, ohne etwas abzuscheiden. Das einmal ausgeschiedene Salz löst sich beim Erkalten nicht merklich auf. Das *Calcium Salz*  $C_{13}H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$  ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt bei geeigneter Concentration in hübschen Gruppen kleiner farbloser Krystalle. Einmal ausgeschieden löst sich das Salz nur sehr schwer in kochendem Wasser, die Lösung giebt aber erst nach der Concentration wieder Krystalle. Das *Kalium Salz*  $C_{13}H_9O_2)_2K + H_2O$  krystallisirt in kleinen wasserhellen Prismen, die in Wasser sehr leicht löslich, in mäßig concentrirter Kalilauge fast unlöslich sind (3). Das *Silber Salz*  $C_{13}H_9O_2)_2Ag$  ist ein weißer flockiger Niederschlag; es läßt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren und bildet so wasserhelle nadelförmige Krystalle. Der *Phenylbenzoesäureäthyläther*  $C_{13}H_9O_2 \cdot C_2H_5$  ist eine farblose dicke, bei  $300$  bis  $305^{\circ}$  siedende

(1) Ann. Chem. **1883**, 120. — (2) Fittig und Ostermeyer, JB. f. 1872, 481. — (3) Dieses Verhalten kann zur Abscheidung der Säure aus der Schmelze benutzt werden.

**Flüssigkeit.** — *Nitrophenylbenzoesäure*  $C_{11}H_9(NO_2)COOH$  entsteht beim Eintragen von Phenylbenzoesäure in kalte rauchende Salpetersäure unter heftiger Reaction. Die durch Wasserzusatz abgeschiedene Säure krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in gut ausgebildeten, bei 221 bis 222° schmelzenden Krystallen, welche nach der Untersuchung von Arzruni dem monosymmetrischen System angehören:  $a:b:c = 0,5478:1:0,3727$ ,  $\beta = 65^\circ 30,5'$ . Beobachtete Flächen  $m = \infty P(110)$ ,  $c = 0P(001)$ ,  $b = \infty P\infty(010)$ ,  $p = -P(111)$ . Die Krystalle sind tafelförmig nach  $b$ . Winkel  $m:b = 63^\circ 31'$ ,  $m:c = 68^\circ 13'$ ,  $p:c = 37^\circ 49'$ . Auf der Fläche  $b$  ist eine der Auslöschungsrichtungen unter  $42^\circ$  gegen die Basis  $c$  im stumpfen Winkel  $\beta$  geneigt. *Baryumsalz*  $[C_{11}H_9(NO_2)O_2]_2Ba$ ; ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in warzenförmigen Aggregaten. Das *Calciumsalz*  $[C_{11}H_9(NO_2)O_2]_2Ca$  gleicht dem Baryumsalz. — Durch Oxydationsmittel wird die Phenylbenzoesäure entweder nicht angegriffen, oder vollständig zerstört. Es befindet sich dies Verhalten in Einklang mit ihrer Auffassung als Orthoderivat. Durch schmelzendes Kalihydrat zerfällt sie in Diphenyl und Kohlensäure.

W. Hammerschlag (1) hat die *Anthrachinoncarbonsäure*  $C_{14}H_7O_5 \cdot COOH$  (2) genauer untersucht, welche Er durch Oxydation des bei der technischen Verarbeitung von Anthracen in gewissen Producten enthaltenen Methylantracens resp. Methylanthrachinons gewann. Das beste Lösungsmittel für die Säure ist heißer Eisessig, aus welchem sie in langen dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt  $280^\circ$  krystallisirt, die von Anthrachinon kaum zu unterscheiden sind. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie unzersetzt, bei weniger vorsichtigem oder über eine erhitzte Asbestschicht sublimirt zerfällt sie in Kohlensäure und sublimirendes Anthrachinon. Die Anthrachinoncarbonsäure löst sich in essigs. Natron und in oxals. Ammoniak auf und wird aus

(1) Ber. 1878, 82. — (2) O. Weiler, JB. f. 1874, 429; O. Fischer daselbst, 430; C. Liebermann u. G. v. Rath, JB. f. 1875, 607.

ihrer Lösung durch Essigsäure nicht gefällt. — Beim Schmelzen mit Aetznatron geht die Anthrachinoncarbonsäure nicht, wie O. Fischer angiebt, in Anthrachinon über, sondern in *Oxyanthrachinoncarbonsäure*  $C_{14}H_6(OH)O_2 \cdot COOH$ . Eine Abänderung der gewählten Versuchsbedingungen (6 stündiges Erhitzen mit 6 Thl. Alkali auf  $200^\circ$ ) innerhalb ziemlich weiter Grenzen ändert nichts an dem Resultat. Die erhaltene Schmelze hat das Aussehen einer Alizarinschmelze, die aus ihr durch Salzsäure abgeschiedene Oxyanthrachinoncarbonsäure (schöne orangegelbe Flocken) das des Alizarins. Die Säure löst sich jedoch wie die Anthrachinoncarbonsäure in einer neutralen oder sauren Lösung von essig. Natron oder oxals. Ammoniak vollständig mit braunrother Farbe auf (Unterschied und Trennungsmittel von allen Oxyanthrachinonen). Die Formel der Säure wurde durch die Analyse des *Barytsalzes* bestätigt. Sie unterscheidet sich von den beiden bekannten Oxyanthrachinoncarbonsäuren, der Purpuroxanthin-carbonsäure und der Purpurincarbonsäure (Pseudopurpurin) durch die Schwierigkeit, mit welcher sie sowohl beim Erhitzen für sich (sie schmilzt bei  $260^\circ$ ) als mit Natronkalk Kohlensäure abspaltet. Sublimirt man sie über erhitztem Asbest, so tritt diese Abspaltung ein, aber gleichzeitig eine Oxydation zu Alizarin durch den Sauerstoff eines Theiles der Substanz, welcher dabei verkohlt. Mit Salpetersäure eingedampft liefert die Oxyanthrachinoncarbonsäure *Phtalsäure*. — Beim Erhitzen von Anthrachinoncarbonsäure mit Schwefelsäure entsteht nicht, wie Liebermann angiebt, Alizarin, sondern eine neue Säure, die *Dioxyanthrachinoncarbonsäure* (*Alizarincarbonsäure*), welche sich wie die Monoxyssäure in essig. Natron löst. In Alkohol ist sie ziemlich leicht, in allen übrigen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Aus der alkoholischen Lösung wird sie durch Wasser als feines rothes Pulver gefällt, das bei  $305^\circ$  schmilzt.

## Reactionen der

## Monoxyanthrachinoncarbonsäure :

Schmilzt bei  $260^\circ$ .  
Sublimirt in orangegelben Nadeln  
unter theilweiser Zersetzung.

## Dioxyanthrachinoncarbonsäure :

Schmilzt bei  $305^\circ$ .  
Sublimirt in rothen Nadeln.

Reactionen der

Monooxyanthrachinoncarbonsäure :

Ist in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe löslich.

Die Lösung in Aetznatron besitzt dieselbe Farbe wie eine Alizarinlösung.

In Ammoniak mit derselben Nüance wie Alizarin löslich.

Baryt- und Kalklacke wie Alizarin.

Giebt mit Alaunlösung einen rothen Lack.

Giebt mit Bleizuckerlösung erwärmt einen röthlichbraunen Niederschlag.

Färbt Kattunbeizen ähnlich wie Alizarin; die Farben verschwinden beim Seifen.

Dioxyanthrachinoncarbonsäure :

Ebenso. Der Ton der Farbe ist rother.

Ebenso. In sehr verdünnter Lösung jedoch rein blau.

Die Nüance ist blauer.

Ebenso, jedoch ist die Nüance blauer.

Ebenso.

Der Niederschlag ist violett.

Ebenso, färbt aber viel schwächer, die Farben verschwinden beim Seifen noch leichter.

Die Dioxyanthrachinoncarbonsäure zerfällt sehr schwer, nur beim Sublimiren über erhitzten Asbest in Kohlensäure und Alizarin. Beim Eindampfen mit Salpetersäure liefert sie *Trimellithsäure*. Betreffs der für die besprochenen Körper aufgestellten Constitutionsformeln verweisen wir auf die Abhandlung.

P. Freda (1) versuchte die Frage, ob die natürliche *Gerbsäure* ein Glycosid sei, durch Gährungsversuche zu entscheiden. Hierzu dienten : 1) eine Lösung von mit einigen Tropfen Essigsäure versetzter käuflicher Gerbsäure; 2) eine mit Kali neutralisirte und dann mit Essigsäure leicht angesäuerte Lösung; 3) Lösungen wie vorstehend bereitet und mit verschiedenen Mengen Glucose versetzt; 4) eine Gerbsäurelösung, welche anhaltend mit Schwefelsäure gekocht, dann mit Marmor neutralisirt, filtrirt, zur Trockne verdunstet und wieder in Wasser aufgenommen war. Diese Lösungen wurden mit frischer Bierhefe versehen und unter die sonstigen Gährungsbedingungen versetzt. In 1) und 2) trat keine Gährung, in 3) und 4) lebhaft Gährung ein.

(1) Gazz. chim. ital. 8, 9; Ber. 1878, 846 (Corresp.). Der wirkliche Sachverhalt ist nur aus dem Original zu ersehen; dasselbe gilt für die zweite Abhandlung Freda's (siehe unten).



Parallelversuche mit Amygdalin und Salicin hatten denselben Erfolg. Freda schließt hieraus auf die Glycosidnatur der Gerbsäure. H. Schiff (1) bemerkt hierzu, daß sich aus den Versuchen Freda's überhaupt keine Schlüsse ziehen ließen (2), hält es aber doch für wahrscheinlich, daß der in den Galläpfeln enthaltene unveränderte Gerbstoff aus einem sehr leicht zersetzbaren Digallussäureglycosid bestehe. In derselben Abhandlung berichtet Freda über Versuche zur Darstellung von *Digallussäure* aus Gallussäure vermittelt Arsensäure nach Schiff. Er erhielt nach der Entfernung des Arsens durch Schwefelwasserstoff an Stelle der amorphen Digallussäure eine krystallisirte Substanz, welche den Schmelzpunkt und die meisten übrigen Eigenschaften der Gallussäure besaß. Schiff untersuchte ein von Freda dargestelltes Präparat und fand darin außer Gallussäureäther und vielleicht etwas Pyrogallol Digallussäure, Arsensäure, Gallussäure, Ellagsäure und etwas Schwefelarsen. In einer zweiten Abhandlung theilt Freda (3) mit, daß Er bei vollständiger Entfernung des Arsens durch Schwefelwasserstoff an Stelle von Digallussäure stets krystallisirte unveränderte Gallussäure erhalten habe. Variationen in dem Mengenverhältnisse zwischen Gallussäure und Arsensäure und in der Concentration der Lösungen, sowie in der Stärke des zur Lösung verwendeten Alkohols sind auf das Resultat ohne Einfluß, ebenso, ob die Ausfällung des Arsens in der Kälte oder in der Wärme ausgeführt wird. Eine amorphe Substanz von den allgemeinen Eigenschaften der Gerbsäure erhielt Er aus einer mit Arsensäure erhitzten wässerigen oder alkoholischen Lösung von Gallussäure durch Ausfällung mit Salzsäure. Dieselbe ist jedoch stets arsenhaltig (etwas über 8 Proc.) und läßt sich auch durch anhaltendes Auswaschen mit verdünnter Salzsäure nicht davon befreien. Schiff (4) findet, daß der von Freda bestimmte

(1) Gazz. chim. ital. 8, 87; Ber. 1878, 346. — (2) Es scheint, als ob Schiff den Versuch 4. von Freda doch nicht hinreichend berücksichtigt. — (3) Gazz. chim. ital. 8, 363; Ber. 1878, 2033 (Corresp.). — (4) In der citirten Corresp.

Kohlenstoffgehalt dieser Substanz nach Abzug des Arsens als Arsensäure der Formel der Digallussäure entspricht.

W. J. Clark (1) machte eine Mittheilung über *galluss.* und *gerbs. Eisen*, über deren Inhalt die Quelle nichts ersehen läßt. Nur eine schwarze Verbindung wird erwähnt, welche bei der Einwirkung wässriger Lösungen von Gallussäure auf metallisches Eisen entsteht und eine Formel dafür mitgetheilt mit dem Bemerkten, daß die Kohlenstoffbestimmung um 4 Proc. (!) abwich.

L. Barth und G. Goldschmiedt (2) haben den beim Erhitzen von *Ellagsäure* mit Zinkstaub entstehenden Kohlenwasserstoff (3) als *Fluoren* (Diphenylenmethan)  $C_{12}H_{10}$  erkannt. Mit Rücksicht auf die Arbeit von Schmitz (4) sei von den mitgetheilten Eigenschaften hier erwähnt, daß V. v. Lang die Krystallform des von Barth und Goldschmiedt dargestellten *Dibromfluorens* in Uebereinstimmung fand mit der Beschreibung von Bouchardat (5). Die Ellagsäure hatten Barth und Goldschmiedt aus Dividivischoten nach dem Verfahren von J. Löwe (6) erhalten. Sie gewannen jedoch aus der von dem bräunlichen Absatz von Ellagsäure abgegossenen wässrigen Lösung (welche nach Löwe Ellagengerbsäure enthält) eine noch weit größere Menge Ellagsäure, indem Sie dieselbe zum Syrup abdampften und dann mit heißem Wasser behandelten, wobei die Ellagsäure ungelöst zurückblieb. Dieselbe wog nach dem erschöpfenden Auswaschen mit heißem Alkohol fast 1 kg (aus 31 kg Dividivi), während aus der alkoholischen Lösung nur 255 g erhalten waren. Barth und Goldschmiedt bemerken noch, daß die von Rembold (3) bei Seinen Versuchen verwendete Ellagsäure aus Granatwurzeln sich beim Erhitzen mit Zinkstaub ebenso verhält (7).

(1) Chem. News 33, 216. — (2) Ber. 1878, 846; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 33, 207. — (3) Rembold, JB. f. 1875, 604. — (4) Dieser Bericht S. 395. — (5) Barbier, JB. f. 1874, 415. — (6) JB. f. 1875, 603, Anm. (4). — (7) Nach einer den Verfassern gemachten Mittheilung von Eitner scheidet sich Ellagsäure aus angesäuerten wässrigen Lösungen verschiedener Gerbstoffe beim Stehen derselben ab.

Die von W. Thörner und Th. Zincke (1) durch Oxydation des bei 41° schmelzenden Acetophenonpinakolins (2) mit chroms. Kali und Schwefelsäure erhaltene *Diphenylmethylelessigsäure*  $C_{15}H_{14}O_2 =$



lich aus einem beigemischten Keton



A. Ogliastro (3) hat durch 8stündiges Erhitzen von Benzaldehyd (16 Thl.) mit trockenem phenylessigs. Natron (25 Thl. = 1 Mol.) und Essigsäureanhydrid (60 Thl.) auf 150 bis 160° am Rückflusskühler eine *Phenylsimmtsäure*  $C_6H_5-CH=C-COOH$



erhalten. Das krystallinisch erstarrte Reac-

(1) Ber. 1878, 1992. — (2) Dieser Bericht S. 686. — (3) Gazz. chim. ital. 9, 429.

tionsproduct wurde mit Wasser gekocht, wobei die neue Säure theils in Lösung ging und sich aus der heiss filtrirten Lösung ausschied, theils im Rückstand blieb und aus diesem durch Erwärmen mit Barytwasser ausgezogen wurde. Die Phenylzimmtsäure krystallisirt beim Abkühlen ihrer Lösung in alkoholhaltigem Wasser in sehr feinen langen schneeweissen Nadeln. Sie ist in kaltem Wasser etwas löslich, reichlicher in warmem, leicht in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 169 bis 170° und erstarrt wenige Grade tiefer krystallinisch. Bei höherer Temperatur ist sie flüchtig. Das *Silbersalz*  $C_{15}H_{11}O_3Ag$  und das *Bleisalz*  $(C_{15}H_{11}O_3)_2Pb$  sind weisse Niederschläge. Das *Baryumsalz*  $(C_{15}H_{11}O_3)_2Ba + 4H_2O$  scheidet sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in weissen glänzenden Blättchen aus. Der *Aethyläther* ist flüssig. — Die durch Behandlung der Phenylzimmtsäure mit Natriumamalgam erhaltene Phenylhydrozimmtsäure

ist identisch mit der *Dibenzylcarboxylsäure*

$$C_6H_5-CH_2-CH-C_6H_5$$

$$|$$

$$COOH \quad (1).$$

Die Differenz (86°) der Schmelzpunkte dieser Säure (84°) und der Phenylzimmtsäure (170°) ist eben so groß, wie die zwischen Hydrozimmtsäure (47°) und Zimmtsäure (133°). Die Bildung der Phenylzimmtsäure steht in einem gewissen Widerspruch mit den Erfahrungen Perkin's (2), nach denen das angewendete Säureanhydrid und nicht das Salz für den Verlauf Seiner Synthesen entscheidend ist.

S. Cannizzaro und E. Valente (3) geben eine Uebersicht der bereits bekannten und der von Ihnen neu dargestellten *Derivate des Santonins*, welche J. Strüver (4) krystallographisch beschreibt. Das Santonin  $C_{15}H_{18}O_3$  bildet durch Aufnahme der Elemente des Wassers außer der zweibasischen *Photosantoninsäure* (5) vier einbasische isomere Säuren  $C_{15}H_{20}O_4$ : die *Santoninsäure*, *Santonensäure*, *Metasantonensäure* und *Parasan-*

(1) Würtz, JB. f. 1870, 682. — (2) JB. f. 1877, 789. — (3) Gazz. chim. ital. 9, 809; Ber. 1878, 2081 (Corresp.). — (4) In den S. 829 angeführten Abhandlungen. — (5) JB. f. 1876, 621.

*tonsäure*. Am längsten bekannt ist die *Santoninsäure* (1), das erste und unmittelbare Product der Einwirkung der Alkalien auf Santonin, welche sich von den Isomeren hauptsächlich durch die Leichtigkeit unterscheidet, mit der sie sich in Santonin zurückverwandelt. Diefß ist vielleicht der Grund, weshalb ihr Chlorid und ihr Aether bisher nicht erhalten werden konnten. Die Santoninsäure krystallisirt im rhombischen System:  $a : b : c = 1,6340 : 1 : 1,0446$ . Flächen:  $a = \infty \bar{P} \infty$  (100),  $b = \infty \bar{P} \infty$  (010),  $m = \infty P$  (110),  $g = \bar{P} \infty$  (101),  $d = \bar{P} \infty$  (011),  $o = P$  (111). Winkel  $b : d = 43^\circ 45'$ ,  $b : m = 31^\circ 28'$ . Die Krystalle sind tafelförmig nach  $a$  ausgebildet, vollkommen spaltbar nach  $b$ . Die Ebene der optischen Achsen ist parallel  $a$ . Die auf (001) normale Mittellinie ist positiv, mit Dispersion  $\rho > v$ ;  $2H$  für Roth  $= 99^\circ 33'$ , für Blau  $= 96^\circ 54'$ . Die auf (010) normale Mittellinie ist negativ mit Dispersion  $\rho < v$ . Mit denselben Resultaten hatte, wie Strüver mittheilt, auch Arzruni die Krystalle der Santoninsäure (ebenso auch der Santonsäure) gemessen. Von den Verbindungen der *Santonsäure* ist das *Natronsalz*, das *Barytsalz* und das *Silbersalz* bereits beschrieben (2), ebenso die *Haloidanhydride* (3), über deren physikalische Eigenschaften Strüver Folgendes angiebt. *Santonylchlorür*  $C_{15}H_{19}O_2Cl$ , erhalten durch Einwirkung von Acetylchlorid oder von Phosphortrichlorid auf Santonsäure. Schmelzpunkt 170 bis 171°. Krystallsystem rhombisch:  $a : b : c = 1,0490 : 1 : 1,2101$ . Flächen:  $b = \infty \bar{P} \infty$  (010),  $c = OP$  (001),  $m = \infty P$  (110),  $g = \bar{P} \infty$  (101),  $d = \bar{P} \infty$  (011),  $o = P$  (111). Winkel  $c : g = 49^\circ 5'$ ,  $m : b = 43^\circ 38'$ . Die Ebene der optischen Achsen ist (100) parallel, die erste Mittellinie ist positiv und normal zu (001), also optisches Schema  $b a c$ . Dispersion  $\rho > v$ ;  $2H_a$  für Roth  $= 72^\circ 5'$ , für Blau  $= 71^\circ 35'$ . Außer den Krystallen der

(1) Hesse, JB. f. 1873, 846; vgl. jedoch dasselbe Blomstrand. —

(2) Cannizzaro und Sestini, JB. f. 1873, 845. — (3) Cannizzaro, JB. f. 1877, 810; ausführl. Atti d. R. Acc. dei Lincei [8] II, 1876. Transunti, S. 26 bis 28.

genannten Combination kommen noch solche vor, welche nur b, m und o zeigen, einen ganz anderen Habitus und eine ausgesprochene Tendenz besitzen, geometrisch in das monosymmetrische System überzugehen. Die optischen Eigenschaften sind dieselben. *Santonylbromür*  $C_{15}H_{19}O_3Br$ . Erhalten durch Erhitzen einer Lösung von Santonsäure in Chloroform mit Phosphortribromid. Schmelzpunkt  $145,5^\circ$ . Krystallsystem asymmetrisch:  $a : b : c = 1,0348 : 1 : 1,2009$ .  $\xi = 77^\circ 47,5'$ ,  $\eta = 97^\circ 1'$ ,  $\zeta = 95^\circ 26,5'$ . Farblose, durchsichtige Kryställchen der Combination  $o = P' (111)$ ,  $o' = P (1\bar{1}1)$ ,  $o'' = P, (111)$ ,  $o''' = P (\bar{1}\bar{1}1)$ ,  $b = \infty P \infty (010)$ . Winkel  $o : o'' = 60^\circ 33,5'$ ,  $o' : o''' = 63^\circ 38' 15''$ ,  $o''' : o'' = 79^\circ 28' 45''$ ,  $o : o''' = 101^\circ 40'$ ,  $o' : o'' = 112^\circ 35,5'$ . Die optischen Eigenschaften bestätigten das System. Das *Santonyljodür*  $C_{15}H_{19}O_3J$  wird analog dem Bromür erhalten und schmilzt bei  $136^\circ$ . *Santonsäuremethylether*  $C_{15}H_{19}O_4 \cdot CH_3$  (1), nach den verschiedenen Methoden der Aetherbildung mit gleichen Eigenschaften erhalten. Krystallsystem rhombisch:  $a : b : c = 1,9961 : 1 : 1,8521$ . Flächen:  $a = \infty P \infty (100)$ ,  $g = P \infty (101)$ ,  $k = \frac{1}{2} P \infty (102)$ ,  $d = P \infty (011)$ ,  $o = P (111)$ ,  $u = P 2 (122)$ . Winkel  $a : o = 66^\circ 13'$ ,  $d : o = 23^\circ 47'$ . Die Krystalle sind meist tafelförmig nach a und im Sinne der Achse b verlängert. Sehr vollkommen spaltbar nach a. Die Ebene der optischen Achsen ist parallel a, die erste Mittellinie negativ und normal auf (001), also optisches Schema  $b c a$ . Dispersion  $\rho < v$ . Winkel  $2V_a$  für Roth  $= 74^\circ 24'$ , für Grün  $= 75^\circ 21'$ , für Blau  $= 76^\circ 14'$ ;  $\beta$  (Roth)  $= 1,5236$ ,  $\beta$  (Grün)  $= 1,5331$ . *Santonsäureäthylether*  $C_{15}H_{19}O_4 \cdot C_2H_5$  (2), nach den verschiedenen Methoden mit gleichen Eigenschaften erhalten. Krystallsystem rhombisch:  $a : b : c = 2,2145 : 1 : 1,4690$ . Combination:  $a = \infty P \infty (100)$ ,  $m = \infty P (110)$ ,  $g = P \infty (101)$ ,  $h = 2 P \infty (201)$ ,  $d = P \infty (011)$ ,  $o = P (111)$ . Winkel  $a : g = 56^\circ 26,5'$ ,  $a : m = 65^\circ 42'$ . Schöne, wasserhelle, nach a tafelartige Krystalle. Ausgezeichnet muscheliger Bruch. Die

(1) JB. f. 1876, 618. — (2) Dasselbst, 619.

Ebene der optischen Achsen ist parallel  $a$ , die erste Mittellinie positiv und senkrecht auf (001), also optisches Schema  $b a c$ . Dispersion  $\rho > v$ . Winkel  $2V_a$  für Roth =  $64^\circ 6'$ , für Grün =  $62^\circ 8'$ , für Blau =  $60^\circ 2'$ . Die Brechungsindices wurden auch an einem natürlichen Prisma direct gemessen ( $\gamma = 1,5288$  bis  $1,5391$ ,  $\beta = 1,5334$  bis  $1,5418$ ). — Die früher beschriebene *Metasanton-säure* (1) entsteht auch, wenn Santonsäure im luftverdünnten Raume destillirt wird. Zwischen  $295$  und  $300^\circ$  bei  $43$  bis  $52$  mm Druck beginnt die Säure zu destilliren; man unterbricht die Operation, sobald das Destillat gelb zu werden beginnt, nimmt Destillat und Rückstand in kohlens. Natron auf, wäscht die alkalische Lösung mit Aether und zersetzt sie durch Salzsäure. Die Krystallform der so erhaltenen Säure ist mit der früher beschriebenen identisch, jedoch zeigen die Krystalle einen sehr verschiedenen Habitus, indem bei den früheren die Flächen (110) und (101) vorherrschen, während hier alle Formen gleichmäÙig entwickelt sind, mit Ausnahme der sehr kleinen und wenig glänzenden Flächen des negativen Tetraëders  $k$  ( $1\bar{1}\bar{1}$ ). Auch das bei  $127^\circ$  schmelzende Santonid (siehe weiter unten) liefert bei der Behandlung mit Alkalien Metasanton-säure. Das *Metasantonylchlorür*  $C_{15}H_{19}O_3Cl$  wurde theils durch Einwirkung von Acetylchlorid, theils von Phosphorchlorür auf Metasanton-säure dargestellt. Es schmilzt bei  $139^\circ$  und ist in Aether mäßig löslich. Krystallform rhombisch  $a : b : c = 0,9330 : 1 : 0,8173$ . Combination :  $a = \infty \bar{P} \infty$  (100),  $m = \infty P$  (110),  $l = \infty \bar{P} 2$  (120),  $d = \bar{P} \infty$  (011). Winkel  $a : l = 61^\circ 48' 45''$ ,  $d : d = 78^\circ 31'$ . Farblose Krystalle, nach  $a$  tafelförmig, meist stark nach der  $c$  Achse verlängert. Die Ebene der optischen Achsen ist parallel  $a$ , die erste Mittellinie ist positiv und normal auf (001), das optische Schema also  $b a c$ . Dispersion  $\rho > v$ .  $2H_a$  für Roth =  $71^\circ 45'$ , für Grün =  $71^\circ 23'$ . In den optischen Eigenschaften zeigt sich somit groÙe Analogie mit dem Santonyl-

(1) JB. f. 1876, 620; daÙ dort angegebene Achsenverhältniß lautet, für  $b = 1$  umgeschrieben  $a : b : c = 1,3083 : 1 : 1,2519$ .

chlörür. *Metasantoninsäuremethylläther*  $C_{15}H_{19}O_4 \cdot CH_3$ . Durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure bereitet und aus Aether oder warmem Methylalkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 101,5 bis 102,5°. Krystallform monosymmetrisch:  $a : b : c = 0,7360 : 1 : 0,5695$ ,  $\beta = 61^\circ 59' 40''$ . Combination  $a = \infty P\infty$  (100),  $c = 0P$  (001),  $m = \infty P$  (110),  $g' = +P\infty$  (101). Winkel  $a : c = 61^\circ 59' 40''$ ,  $a : g' = 70^\circ 59' 15''$ ,  $a : m = 33^\circ 1' 15''$ . Durchsichtige farblose Krystalle, meist tafelförmig nach  $c$ , vollkommen spaltbar nach  $g'$ . Die Ebenen der optischen Achsen sind normal zur Symmetrieebene (010). Die auf (010) normale Mittellinie ist positiv mit gekreuzter Dispersion;  $2H$  für Roth  $= 96^\circ 45'$ . Die in der Symmetrieebene gelegenen Mittellinien bilden (im weissen Licht) etwa  $30^\circ$  mit einer Normalen auf  $a$  und etwa  $32^\circ$  mit einer Normalen auf  $c$  und sind negativ mit horizontaler Dispersion;  $2H$  für Roth  $= 96^\circ 30'$ . — Die *Parasantoninsäure*  $C_{15}H_{20}O_4$  wird aus dem bei  $110^\circ$  schmelzenden Parasantonid (siehe unten) durch Kochen mit Natronlauge oder Auflösen in warmer verdünnter Salzsäure erhalten. Sie ist in Aether und Wasser mäßig löslich, in warmem mehr als in kaltem und krystallisirt aus Wasser in grossen Krystallen, aus Aether in kleinen wohl ausgebildeten Krystallen. Dieselben gehören dem rhombischen System (mit geneigtflächiger Hemiëdrie?) an:  $a : b : c = 0,4273 : 1 : 0,4353$ . Beobachtete Formen  $a = \infty P\infty$  (100),  $b = \infty \dot{P}\infty$  (010),  $m = \infty P$  (110),  $l = \infty \dot{P}2$  (120),  $d = \dot{P}\infty$  (011),  $u = -\frac{P2}{2}$  ( $\alpha? 122$ ). Winkel:  $d : d = 47^\circ 2' 50''$ ,  $d : b = 66^\circ 28' 35''$ . Tafelförmig nach  $b$ . Ausser dieser Combination kommen stark verlängerte (im Sinne [100]), fast nadelförmige Krystalle vor, welche nur  $a$  und  $d$  zeigen. Ausgezeichnet spaltbar parallel  $a$ . Die Ebene der optischen Achsen ist parallel  $a$ , die erste Mittellinie ist negativ und normal auf (001), sodass das optische Schema  $bca$ . Dispersion sehr schwach  $\rho > v$ . Winkel  $2H_\alpha = 94^\circ 35'$  (Roth) und  $94^\circ 23'$  (Blau),  $2H_\beta = 98^\circ 36'$  (Roth) und  $98^\circ 46'$  (Blau). Die Parasantoninsäure ist eine starke Säure. Ihre Salze sind im Allgemeinen in Wasser und auch in Alkohol sehr löslich. Das



*Natronsals* scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung auf Zusatz von Natronhydrat in glänzenden Blättchen aus. Das *Barytsalz*  $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ba$  (bei  $130^\circ$ ) krystallisirt aus Wasser in sehr feinen Nadeln. Der *Methyläther*  $C_{15}H_{19}O_4 \cdot CH_3$  wird mittelst Methylalkohol und Chlorwasserstoff erhalten und bildet harte, bei  $183$  bis  $184^\circ$  schmelzende Prismen, welche sich in kaltem Alkohol und Aether nur wenig lösen. Krystallsystem rhombisch:  $a : b : c = 0,6031 : 1 : 1,5481$ . Flächen  $c = 0P(001)$ ,  $g = \bar{P}\infty(101)$ ,  $q = \frac{1}{2}\bar{P}\infty(012)$ , außerdem ein parallel der  $a$ -Achse stark gestreiftes Doma  $(011?)$ . Winkel  $g : g = 42^\circ 34'$ ,  $g : c = 68^\circ 43'$ . Die Krystalle sind in der Ausbildung denen des Aethyläthers gleich (siehe unten). Spaltbarkeit parallel  $c$ . Die Ebene der optischen Achsen ist parallel  $(100)$ , die erste Mittellinie ist negativ und auf  $c$  senkrecht, also das optische Schema  $bca$ . Dispersion sehr stark  $\rho < v$ .  $2E_a = 58^\circ 25'$  (Roth) und  $64^\circ 5'$  (Blau). Der *Aethyläther*  $C_{15}H_{19}O_4 \cdot C_2H_5$  schmilzt bei  $172^\circ$ , ist in Aether wenig löslich, in warmem Alkohol mehr als in kaltem, etwas löslich in siedendem Wasser, woraus er in Nadeln krystallisirt. Krystallsystem rhombisch:  $a : b : c = 0,6267 : 1 : 1,6995$ . Combination:  $c = 0P(001)$ ,  $g = \bar{P}\infty(101)$ ,  $d = \bar{P}\infty(011)$ ,  $q = \frac{1}{2}\bar{P}\infty(012)$ . Winkel  $g : g = 40^\circ 29'$ ,  $g : c = 69^\circ 45,5'$ . Kleine, nach der Achse  $a$  prismatische, wasserhelle, stark glänzende Krystalle.  $d$  und  $q$  sind stark gestreift im Sinne der Achse  $a$ . Spaltbar parallel  $(001)$ . Die Ebene der optischen Achsen ist parallel  $(100)$ , die erste Mittellinie ist negativ und normal zu  $(001)$ , also optisches Schema  $bca$ . Dispersion sehr stark  $\rho < v$ .  $2E_a$  für Roth =  $35^\circ 35'$ , für Blau =  $44^\circ 15'$ . Mit Phosphorchlorür, Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid behandelt giebt die Parasantonssäure dasselbe Parasantonid, aus welchem es auch entsteht. — Cannizzaro und Valente erhielten zwei Isomere des Santonins durch mehrstündiges Kochen von Santonsäure mit Eisessig. Wird nach dem Abdestilliren der Essigsäure der Rückstand auf  $180^\circ$  erhitzt, so entsteht (aber immer nur in kleiner Menge) das bei  $127^\circ$  schmelzende *Santonid*, erhitzt man aber auf  $260^\circ$ , so entsteht das bei  $110^\circ$  schmelzende *Parasantonid*. Man trennt sie von

unveränderter Santonsäure durch Behandlung des Rückstandes mit Sodalösung und Aether, wobei die Santonsäure in die alkalische, die Santonide in die ätherische Lösung gehen. Beide werden weder durch Acetanhydrid noch durch Chlorphosphor angegriffen. Beide sind linksdrehend, das Santonid stärker als das Parasantonid. Mit Kalilauge gekocht liefert das Santonid Metasantonsäure, das Parasantonid Parasantonsäure. Das *Santonid* krystallisirt nach Strüver im rhombischen System:  $a : b : c = 0,6524 : 1 : 1,0935$ . Combination  $b = \infty \bar{P} \infty$  (010),  $c = 0 P$  (001),  $m = \infty P$  (110),  $g = P \infty$  (101),  $d = \bar{P} \infty$  (011),  $o = P$  (111). Winkel  $c : g = 59^{\circ}10'46''$ ,  $c : d = 47^{\circ}33'30''$ . Spaltbarkeit vollkommen nach  $b$ . Die Ebene der optischen Achsen ist (100) parallel, die erste Mittellinie ist positiv und senkrecht auf  $c$ , das optische Schema also  $b a c$ . Dispersion deutlich  $\rho < v$ .  $2H_a = 70^{\circ}28'$  (Roth),  $72^{\circ}19'$  (Blau);  $2H_o = 121^{\circ}50'$  (Roth),  $120^{\circ}46'$  (Blau). *Parasantonid*. Krystallsystem rhombisch:  $a : b : c = 0,8116 : 1 : 0,9633$ . Wasserhelle Krystalle mit ausgezeichneten Flächen. Combination:  $c = 0 P$  (001),  $m = \infty P$  (110),  $d = \bar{P} \infty$  (011),  $f = 2 \bar{P} \infty$  (021),  $h = 2 \bar{P} \infty$  (201),  $o = P$  (111),  $s = 2 P$  (221),  $t = \frac{2}{3} P$  (223). Winkel  $c : d = 43^{\circ}55'45''$ ,  $c : h = 67^{\circ}9'20''$ . Nicht spaltbar. Die Ebene der optischen Achsen ist parallel (100); die erste Mitellinie ist negativ und normal auf (001). Dispersion schwach,  $\rho > v$ . Optisches Schema  $b c a$ . An einer Platte nach  $c$  wurde gefunden  $2E_a = 59^{\circ}25'$  (Roth),  $2H_a = 40^{\circ}30'$  (Roth),  $39^{\circ}30'$  (Blau). — In derselben Beziehung wie das Parasantonid zur Parasantonsäure steht zur Hydrosantonsäure das *Hydrosantonid*  $C_{15}H_{20}O_8$ . Man erhält dasselbe aus der Hydrosantonsäure in geringer Menge, wenn man diese einige Zeit mit Eisessig kocht, reichlicher wenn man sie mit 4 Thl. Eisessig längere Zeit auf 140 bis 150° erhitzt, die Essigsäure unter niederem Druck abdestillirt und den Rückstand mit Natriumcarbonatlösung und Aether behandelt. Es entsteht auch durch Erwärmen einer Mischung von Hydrosantonsäure und Acetanhydrid. Das Hydrosantonid schmilzt bei 155 bis 156°. Mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid erwärmt

giebt es das früher (1) beschriebene Acetylhydrosantonid, mit alkoholischer Kalilauge Hydrosantonsäure. Das Hydrosantonid krystallisirt im rhombischen System, geneigtflächig-hemiëdrisch :  $a : b : c = 1,1893 : 1 : 0,7272$ . Schöne wasserhelle glänzende Krystalle, nach  $b$  prismatisch verlängert. Combination:  $b = \infty P \infty$  (010),  $m = \infty P$  (110),  $g = \dot{P} \infty$  (101),  $v' = -\frac{P}{2}$  ( $\propto$  II).

Winkel  $m : b = 40^{\circ}3,5'$ ,  $m : m = 99^{\circ}53'$ . Ebene der optischen Achsen parallel (100), erste Mittellinie positiv und senkrecht auf (001). Optisches Schema  $b \ a \ c$ . Dispersion  $\rho > v$ . Winkel  $2 V_a = 55^{\circ}50'$  (Roth),  $54^{\circ}52'$  (Blau).  $\beta = 1,5585$  (Roth),  $1,5616$  Blau.

S. Cannizzaro und Carnelutti (2) erhielten durch anhaltendes Kochen von *Santonsäure* mit Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt  $127^{\circ}$ ) und rothem Phosphor zwei weitere *Isomere des Santonins*  $C_{15}H_{18}O_8$ . Das eine, bereits an *Metasantonin* beschrieben (3), krystallisirt aus Aether in langen, biegsamen, bei  $160,5^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, das andere in harten, bei  $136^{\circ}$  schmelzenden Prismen. Sie werden aus dem Reactionsproduct erhalten, indem man dasselbe zuerst mit Wasserdampf destillirt, dann vom Phosphor abfiltrirt, concentrirt, mit Soda neutralisirt und die entstehende Fällung aus heißem Wasser, dann langsam aus Aether umkrystallisirt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mechanisch getrennt und jede Abart für sich aus Aether umkrystallisirt. Die Untersuchung der Krystalle von J. Strüver (4) ergab: 1. *Metasantonin vom Schmelzpunkt  $160,5^{\circ}$* . System rhombisch, geneigtflächig = hemiëdrisch :  $a : b : c = 0,4883 : 1 : 1,4910$ . Flächen:  $c = 0 P$  (001),  $g = \dot{P} \infty$  (101),  $k = \frac{1}{3} \dot{P} \infty$  (103),  $d = P \infty$  (011),  $f = 2 \dot{P} \infty$  (021),  $g = \frac{2}{3} \dot{P} \infty$  (023),  $u = -2 \dot{P} 2$  ( $\propto$  I2I). Winkel  $c : g = 71^{\circ}52'$ ,

(1) JB. f. 1876, 620. — (2) Gazz. chim. ital. 8, 318; Ber. 1878, 2031 (Corresp.). — (3) JB. f. 1874, 898. — (4) In der im folgenden Artikel citirten Abhandlung.

$c : d = 56^{\circ}9'$ . Kleine wasserhelle Krystalle, tafelförmig nach  $c$ . Sehr vollkommen spaltbar parallel  $c$ . Die Ebene der optischen Achsen ist parallel (100), die erste Mittellinie ist positiv und normal auf  $c$ , das optische Schema ist also  $b \ a \ c$ . Doppelbrechung sehr energisch, Dispersion schwach,  $\rho < v$ .  $2 H_a$  für Roth =  $115^{\circ}40'$ , für Blau =  $116^{\circ}10'$ . 2. *Metasantonin vom Schmelzpunkt  $136^{\circ}$* . System monosymmetrisch:  $a : b : c = 0,8050 : 1 : 0,9470$ ,  $\beta = 66^{\circ}23'45''$ . Flächen  $a = \infty P \infty$  (100),  $c = 0P$  (001),  $m = \infty P$  (110),  $l = \infty P 2$  (120),  $o = -P$  (11 $\bar{1}$ ),  $u = P 2$  (122),  $g = -P \infty$  (10 $\bar{1}$ ). Winkel  $a : c = 66^{\circ}23'45''$ ,  $a : o = 58^{\circ}24'45''$ ,  $c : o = 110^{\circ}55'$ . Die Krystalle sind tafelförmig nach  $c$  und zugleich in der Richtung der Achse  $b$  verlängert; im Sinne dieser Achse zeigt sich constant ein eigenthümlicher Hemimorphismus. Spaltbarkeit vollkommen nach  $c$ . Die Ebene der optischen Achsen ist bei gewöhnlicher Temperatur für Roth und Grün der Symmetrieebene parallel, für Blau auf derselben senkrecht. Die erste Mittellinie ist negativ und macht mit einer Normalen auf  $c$  einen Winkel von  $4^{\circ}30'$ , gegen die Achse  $+c$ . Der Winkel der optischen Achsen ist etwas schwankend. — Beide Metasantonine besitzen gleiche rechtsdrehende Kraft. Sie lösen sich ohne Veränderung in concentrirten Säuren, auch in Salpetersäure. Von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid und Chlorphosphor werden sie nicht verändert. Das bei  $160,5^{\circ}$  schmelzende giebt ein Monobromderivat, welches seideglänzende, bei  $212^{\circ}$  schmelzende Nadeln bildet, das bei  $136^{\circ}$  schmelzende ein Monobromderivat in kleinen Krystallen vom Schmelzpunkt  $114^{\circ}$ .

J. Strüver (1) hat eine weitere (2) Reihe von *Derivaten* des *Santonins* krystallographisch untersucht. Die Resultate dieser Untersuchung sind bereits in den beiden vorhergehenden Artikeln enthalten. In der deutschen Publication, welche auch die früher beschriebenen Derivate umfaßt, ist das Verhältniß der

(1) Gazz. chim. ital. 9, 320; Zeitschr. Kryst. 2, 588. — (2) JB. f. 1876, 617.

Achsen auf  $b = 1$  bezogen, welcher Berechnung, als der gebräuchlicheren, wir oben gefolgt sind. Was die Orientirung der Krystalle betrifft, so wurden sämmtliche zum rhombischen System gehörende so gestellt, daß die erste optische Mittellinie der Verticalachse  $c$ , die zweite Mittellinie der von links nach rechts gehenden Horizontalachse  $b$ , die mittlere optische Elasticitätsachse der dem Beobachter zugewandten Horizontalachse  $a$  parallel zu liegen kommt. Die Achse  $a$  ist dann bald Makro bald Mikrodiagonale. Das ebenfalls rhombisch krystallisirende *Santonin* hat bei dieser Stellung das Achsenverhältniß  $a : b : c = 1,5228 : 1 : 2,4751$ . Spaltbarkeit deutlich nach  $(001) = 0 P$ . Optische Formel  $b a c$ . Dispersion  $\rho < v$ .  
 $+ 2E$  für Roth  $= 38^{\circ}30'$ , für Gelb  $= 42^{\circ}13'$ , für Grün  $= 47^{\circ}46'$ , für Blau  $= 50^{\circ}37'$ . — Bezüglich der Betrachtungen von Strüver über die Beziehungen zwischen den beschriebenen Krystallformen müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

E. Paternò (1) hat von der aus *Zeora sordida* erhaltenen *Usninsäure* (2) die Kalisalze dargestellt und dieselben im Verhalten und Zusammensetzung mit den Kalisalzen übereinstimmend gefunden, welche Hesse (3) von der aus *Usnea barbata* dargestellten *Carbonusninsäure* erhalten hatte. Er folgert hieraus die Identität beider Säuren, schließt sich jedoch nicht der Auffassung von Hesse an, sondern betrachtet die Usninsäure  $C_{18}H_{16}O_7$  als ein Anhydrid und schreibt den Kalisalzen die Formeln  $C_{18}H_{17}KO_8 + H_2O$  und  $C_{18}H_{17}KO_8 + 3H_2O$  zu. Hiermit befinden sich auch in Uebereinstimmung die Analyse des Natriumsalzes von Stenhouse und des Kupfersalzes von Knop. Eine Probe der von H. Salkowski (4) aus *Usnea florida* dargestellten Usninsäure erlaubte darzuthun, daß dieselbe in Krystallform (siehe den folgenden Artikel) und im Verhalten gegen Anilin und Alkohol mit der Säure aus *Zeora sordida* übereinstimmt. Paternò betrachtet demnach die Iden-

(1) Gazz. chim. ital. 8, 225; Ber. 1878, 1839 (Corresp.). — (2) JB. f. 1875, 612. — (3) JB. f. 1877, 811. — (4) JB. f. 1875, 610.

tät aller drei Säuren als erwiesen. Die von Hesse beschriebene *Usninsäure* ist Paternò geneigt nach ihrem Schmelzpunkt, Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften für identisch mit seiner *Decarbusninsäure* zu halten.

G. Strüver (1) hat die von Paternò aus *Zeora sordida* dargestellte *Usninsäure* krystallographisch untersucht. System trimetrisch.  $a : b : c = 0,9322 : 1 : 7941$ . Beobachtete Formen:  $\infty P \infty (010)$ ,  $\infty P (110)$ ,  $P \infty (011)$ ,  $\frac{1}{2} P \infty (012)$ ,  $\frac{1}{2} P (\bar{1}12)$ ,  $\frac{1}{2} P \infty (102)$ . Winkel  $(010) : (110) = 47^{\circ}0,5'$ ,  $(010) : (011) = 51^{\circ}33'$ . Die Ebene der optischen Achsen ist parallel  $(100)$ , die spitze Bissectrix senkrecht auf  $(001)$ . Dispersion  $\rho < v$ . Winkel der optischen Achsen für Roth in Oel  $= 84^{\circ}10'$ . Die vergleichende Untersuchung der Säure aus *Usnea florida* (vgl. den vorhergehenden Artikel) ergab dieselbe Krystallform, bis auf das Fehlen der Fläche  $\frac{1}{2} P \infty (012)$ . Auch der Habitus der Krystalle ist derselbe. Dieselben sind stark verlängert nach der  $c$  Achse, die Prismenflächen [nicht jedoch  $(010)$ ] sind parallel dieser Achse stark gestreift. Die Endflächen sind (wie die Figuren darthun) so ungleich entwickelt, daß das System nicht leicht zu erkennen ist.

M. Jaffe (2) bestätigte die Formel der *Ornithursäure* (3) durch die Analyse des Calcium- und Baryumsalzes. *Ornithurs. Calcium*  $(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ca$  fällt beim Kochen eines Gemisches von ornithurs. Ammoniak und Chlorcalcium als farblose krystallinische Masse aus, welche in kaltem und heißem Wasser äußerst schwer, in Alkohol und Aether nicht löslich ist. *Ornithurs. Baryum*  $(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ba$  verhält sich durchaus anders. Es ist in Wasser und Alkohol äußerst leicht, in Aether nicht löslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in Flocken niedergeschlagen. Das über Schwefelsäure völlig getrocknete Salz bildet ein weißes Pulver, welches sich auch bei  $150^{\circ}$  nicht verändert; so lange es aber eine Spur Feuchtigkeit enthält, zerfließt es an der Luft

(1) Gazz. chim. ital. 8, 361. — (2) Ber. 1878, 406. — (3) JB. f. 1877, 978.

und trocknet dann zu einer hornartigen Masse ein. Kocht man Ornithursäure mit Salzsäure nur bis zu erfolgter Auflösung, so zerfällt sie in *Benzoësäure* und *Monobenzoylornithin*  $C_{12}H_{16}N_2O_4$  =  $C_6H_{11}N_2O_2 \cdot C_7H_5O$  (*Ornithin* nennt Jaffe die Base  $C_6H_{11}N_2O_2$ ) :



Das Monobenzoylornithin wird isolirt, indem man nach Entfernung der auskrystallisirten Benzoësäure die salzs. Flüssigkeit unter Zusatz von Wasser wiederholt abdampft, den Rückstand in wenig Wasser löst, mit Kohle entfärbt und mit Ammoniak neutralisirt; hierbei scheidet es sich als weiche Krystallmasse aus. Aus Wasser umkrystallisirt bildet es zarte farblose, sehr zerbrechliche Nadeln, welche bei 225 bis 230° schmelzen, sich in Wasser leicht, in Alkohol kaum, in Aether nicht lösen. Es giebt mit Mineralsäuren leicht lösliche Salze, aus deren concentrirter Lösung es durch Neutralisiren oder Zusatz von essig. Alkalien gefällt wird; in überschüssigem Alkali löst es sich wieder auf. Bei längerem Kochen mit Salzsäure zerfällt das Monobenzoylornithin in Benzoësäure und Ornithin. Von Salzen der letzteren Base ist noch das *Ornithinnitrat*  $C_6H_{11}N_2O_2 \cdot HNO_3$  beschrieben, welches schöne breite farblose Krystallblättchen bildet. Ein mehr als 1 Mol.  $HNO_3$  enthaltendes Salz wird als syrupöse, schwer krystallisirende Masse erhalten.

C. Böttinger (1) hat Seine (2) Untersuchung über *Anilbrenztraubensäure* fortgesetzt. Die reine Säure zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich, indem ihre hellgelbe Farbe in ein schmutziges Braun übergeht. Die frisch bereitete Säure löst sich mit Hinterlassung von wenig Harz sehr leicht in kaltem Wasser. In dieser Lösung erleidet sie aber rasch Zersetzung, denn sie läßt sich nicht mehr in unverändertem Zustande daraus abscheiden. Wird die wässerige Lösung bei wenig erhöhter Temperatur concentrirt, so bleibt ein intensiv gelb gefärbter Syrup zurück, welcher beim Umrühren zu einem weissen Kry-

(1) Ann. Chem. 1881, 821. — (2) JB. f. 1877, 702.

stallbrei gesteht. Die weisse Masse läßt sich von dem anhaftenden gelben Harz nicht befreien; in kaltem Wasser löst sie sich langsam unter Kohlensäureentwicklung (1). Beim Kochen färbt sich die wässerige Lösung der Anilbrenztraubensäure gelb, es entweichen große Mengen Kohlensäure und Anilin. Aus der erhaltenen, noch mit Thierkohle gekochten Lösung scheidet sich beim Erkalten *Aniluvitoninsäure*  $C_{20}H_{13}N_2O_4$  (2) als ein weisser pulveriger Körper ab, welcher noch nicht vollkommen rein ist. Er löst sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Aus der heissen wässerigen Lösung scheiden sich beim Erkalten theils Nadeln, theils ein weisses Pulver ab, welche Körper aber die gleiche Zusammensetzung haben. Die Substanz löst sich leicht in verdünnten, namentlich warmen Säuren unter Bildung entsprechender Salze. Aus der Lösung des salzs. Salzes fällt Wasser nach einiger Zeit glänzende salzsäurefreie Blättchen, welche bei 241 bis 242° schmelzen. Der Körper sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in kleinen Nadelchen, während der größte Theil verkohlt; die Nadelchen bräunen sich gegen 220° und schmelzen bei 240°. Die Aniluvitoninsäure wird auch erhalten durch anhaltendes Kochen einer wässerigen Lösung von Brenztraubensäure mit etwas mehr als 1 Mol. Anilin. Man dampft darauf mit Salzsäure ein, löst den syrupösen Rückstand in ziemlich viel Wasser, filtrirt von einem sich ausscheidenden Harz (welches aus salzs. Anilin, salzs. Aniluvitoninsäure und dem salzs. Salz einer dritten Substanz besteht) und überläßt das concentrirte Filtrat der Krystallisation. Die so erhaltene salzs. *Aniluvitoninsäure* ( $C_{20}H_{20}N_2O_5$ , 2 HCl oder bei 100° getrocknet  $C_{20}H_{13}N_2O_4 + 1\frac{1}{2}HCl$ ) bildet lange spröde farblose Nadeln. Das Salz löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, schwieriger in concentrirter. Es löst sich auch erheblich

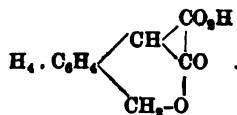
(1) Ob die „weisse Masse“ mit dem weiter unten beschriebenen weissen pulverigen Körper identisch ist, ist aus der kaum verständlichen Abhandlung nicht zu ersehen. — (2) Diese Formel gilt für die im Exsiccator getrocknete Substanz; bei 110° getrocknet enthält sie ungefähr 2 Proc. Kohlenstoff mehr und weniger Wasserstoff.



in warmem Alkohol. Durch Wasser wird es zersetzt unter Ausscheidung von Aniluvitoninsäure. Eine alkoholische Lösung des Salzes, mit Platinchlorid versetzt, scheidet nach einiger Zeit compacte Krystalle (Tetraëder?) eines Doppelsalzes  $C_{20}H_{20}N_2O_6$ ,  $2HCl$ ,  $PtCl_4$  aus. *Aniluvitonins. Baryum*  $C_{20}H_{18}BaN_2O_6$  löst sich schwer in kaltem und auch in heissem Wasser. Es krystallisirt in Nadeln oder compacten Krystallen. *Aniluvitonins. Silber*  $C_{20}H_{16}Ag_2N_2O_6$  ist ein weißes krystallinisches Pulver, das sich leicht in Ammoniak und in Salpetersäure löst. Die Aniluvitoninsäure wird durch Zink und Salzsäure leicht reducirt; die Producte sind Anilin und das salzs. Salz eines eigenthümlichen Körpers.

G. Bruylants (1) weist aus Veranlassung einer Bemerkung von Ciamician (2) auf Seine (3) ausführliche Abhandlung hin, in welcher Er zeige, daß sowohl bei der trockenen Destillation des *pimars. Calciums*, als auch eines Gemenges von Colophonium und gelöschtem Kalk außer den Verbindungen der Fettreihe, Aethylen, Propylen, Amylen, Aceton, Methyläthylketon, Diäthylketon, auch aromatische Kohlenwasserstoffe, Toluol, Dimethylbenzol, Methyläthylbenzol, Tereben und Ditereben, erhalten werden und knüpft daran Betrachtungen über die Constitutionsformel der *Pimarsäure*.

Nach J. Picard (4) ist die *Cantharsäure* (5) wahrscheinlich das lactidartige Anhydrid der *Diacantharsäure*, einer noch unbekannten dreiatomigen zweibasischen Säure :

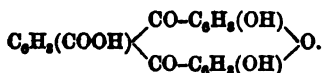


Aus wässriger Lösung krystallisirt sie in orthorhombischen Combinationen (beobachtete Formen :  $\infty P = 107^\circ$ ,  $0P : P\infty = 121^\circ 30'$ ,  $0P : \infty P = 90^\circ$ .  $a : b : c = 1,62 : 1 : 0,74$ ). Das

(1) Ber. 1878, 447. — (2) Dieser Bericht, Pflanzchemie. — (3) Bull. Acad. de Belgique [2] 61, Nr. 8 und [2] 62, Nr. 8. 1878; JB. f. 1878, 911. — (4) Ber. 1878, 2120. — (5) JB. f. 1877, 800.

*canthars.* Kupfer  $C_{20}H_{22}O_8Cu$  bildet blaue, schwer lösliche Nadeln; unter verschiedenen Verhältnissen wurde immer ein und dasselbe Kaliumsalz  $C_{10}H_{11}O_4K$  erhalten, welches in feinen Nadeln krystallisirt. Der *Aethyläther* siedet bei ca.  $300^\circ$ . *Baryumcantharat* liefert beim Erhitzen auf ungefähr  $400^\circ$  Kohlensäure, wenig Kohlenoxyd, Xylol und *Cantharen*  $C_8H_{12}$  als flüchtige Producte; im Rückstand befand sich wahrscheinlich Buttersäure neben einer *Xylolsäure* (Schmelzpunkt ungefähr  $140^\circ$ ). Die Ausbeute an Cantharen ist eine bessere, wenn man Cantharsäure mit überschüssigem Aetzkalk erhitzt (in Schwefeldampf). Cantharen siedet bei  $135$  bis  $138^\circ$ ; es absorbirt Sauerstoff aus der Luft (7,2 Proc. seines Gewichts) und in ätherischer Lösung verbindet es sich mit Salzsäuregas zu einer campherartigen Körper.

J. Schreder (1) erhielt durch 2 bis 3 stündiges Erhitzen von Trimellithsäureanhydrid mit der berechneten Menge Resorcin auf  $200^\circ$  im Wasserstoffstrome *Fluoresceincarbonsäure*:



Das Reactionsproduct wird mit Wasser wiederholt ausgekocht, dann in Alkohol gelöst, durch partielle Fällung mit Wasser ein theerartiges Nebenproduct entfernt, die davon abgegossene Flüssigkeit auf dem Wasserbade vom größten Theil des Alkohols befreit und nun mit Wasser vollständig gefällt. Die Fluoresceincarbonsäure ist, so dargestellt, ein licht ockergelbes amorphes Pulver. In siedendem Wasser und Eisessig ist sie sehr schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Beim Kochen mit in Wasser aufgeschlämmtem Baryumcarbonat oder Calciumcarbonat entstehen blutrothe Lösungen, welche nicht krystallisiren und aus denen durch Alkohol ein *Baryumsalz*  $(C_{21}H_9O_7)_2Ba_2$  resp. *Calciumsalz*  $(C_{21}H_9O_7)_2Ba_2$  als schön orangerothe amorphe Pulver gefällt werden. Es werden also, wie aus der Formel

(1) Ber. 1878, 1840; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 224.

hervorgeht, auch die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen durch Metall ersetzt. — Ebenso verhält sich, wie Schreder fand, das *Fluoresceïn*, welche diese Salze sogar noch leichter bildet. Das *Fluoresceïnbarium*, auf analoge Art dargestellt, bildet ein carmoisinrothes Pulver, aus welchem durch Umkrystallisiren mittelst Wasser schöne, drusenförmig vereinigte blätterige Krystalle  $C_{20}H_{10}BaO_5 + 9 H_2O$  erhalten werden. Das *Fluoresceïncalcium* scheidet sich direct aus der concentrirten wässerigen Lösung in feinen rothbraunen, grün schillernden Nadelchen von der Formel  $C_{20}H_{10}CaO_5 + 4 H_2O$  aus, welche sich in Wasser schwer lösen. — *Acetylfluoresceïncarbonsäure*  $C_{28}H_{16}O_9$  wurde durch Kochen von Fluoresceïncarbonsäure mit 5 Thl. Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhalten und aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in hellgelben Flocken gefällt. *Dibromfluoresceïncarbonsäure*  $C_{21}H_{10}Br_2O_7$  entsteht beim Zusatz von 2 Mol. Brom zu der in 5 Thl. Eisessig vertheilten Fluoresceïncarbonsäure und scheidet sich aus der sich bildenden braunrothen Flüssigkeit alsbald in ziegelrothen Krystallnadeln aus, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig gereinigt werden. Sie löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. *Tetrabromfluoresceïncarbonsäure*  $C_{21}H_6Br_4O_7$  wird ebenso unter Anwendung von 4 Mol. Brom erhalten, krystallisirt jedoch nicht aus der essigs. Lösung und wird daraus durch Wasser als dunkelorange-rothes amorphes Pulver gefällt, welches sich mit Alkalien genau wie Eosin färbt. Das *Kaliumsalz*  $C_{21}H_6Br_4K_2O_7$  wurde aus der Lösung in Kalilauge durch Alkoholzusatz in cantharidenartig glänzenden Nadeln abgeschieden. Es färbt Zeuge wie Eosinkalium. — Durch Natriumamalgam wird die alkalische Lösung der Fluoresceïncarbonsäure entfärbt, doch konnten bestimmte Producte nicht erhalten werden.

## Sulfosäuren der Fettreihe.

Nach S. Pagliani (1) wirken *schweflige Säure* und *Aethyl-alkohol* bei höherer Temperatur unter Bildung von Schwefel, *Mercaptan*, *Aethylschwefelsäure*, Aethyläther und Schwefelsäure auf einander ein (2). Mit wachsendem Kohlenstoffgehalt werden die Alkohole weniger leicht von schwefliger Säure angegriffen (erst bei 200°), doch verhalten sich *Butylalkohol*, *Isobutylalkohol* und *Isamylalkohol* dem Aethylalkohol ähnlich. Das *Drehungsvermögen* des mit schwefliger Säure auf 210° erhitzten *Amylalkohols* zeigte sich unverändert.

Stempnewsky (3) erhielt durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Silbersalze der betreffenden Säuren *Schwefelsäure-äthylester* und *Isäthionsäureäthylester*, die beide von den Mazurowsk'a'schen Estern (4) verschieden sind.

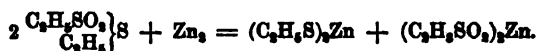
Nach H. Köhler (5) spaltet sich *Baryumäthylsulfat* beim Erhitzen mit *Ammoniumcarbonat*, vorzüglich nach Zusatz von Baryumoxyd, in schweflige Säure, *Mercaptan*, Ammoniak, äthylirte Ammoniake und in Sumpfgas. — Bei 80 bis 100° werden *Kaliumäthylsulfat* und *Baryumäthylsulfat* durch Salzsäuregas vollständig, zersetzt, während bei niederer Temperatur (25°) letzterem nur das Krystallwasser entzogen wird; die Zersetzungsproducte bestehen aus Chloräthyl, Kaliumdisulfat oder Baryumsulfat und Schwefelsäure.

Entgegen den Angaben von Löwig und Weidmann (6) und von Kopp (7) wird nach C. Pauly und R. Otto (8) bei Einwirkung von *Kalilauge* auf *Aethyldisulfoxyd* in wässriger Lösung weder Aether noch Alkohol gebildet, sondern es entstehen nur *Aethyldisulfid*, *Aethylsulfonsäure* und *Aethylsulfinsäure*:



(1) Ber. 1878, 155 (Corresp.). — (2) JB. f. 1866, 498. — (3) Ber. 1878, 514 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 33, 378 (Corresp.). — (4) JB. f. 1876, 330. — (5) Ber. 1878, 1926, 1929. — (6) Ann. Phys. 49, 323. — (7) Ann. Chem. Pharm. 35, 348. — (8) Ber. 1878, 2078.

Aethyldisulfoxyd verhält sich hiernach den aromatischen Disulfoxiden ganz analog und ist gleichfalls als Thioäther  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \bigg\} \text{S}$  aufzufassen (1). Dem entspricht auch, daß es durch Zinkstaub bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol ganz glatt in die Zinkverbindungen von Aethylsulfhydrat und Aethylsulfinsäure übergeführt wird :



Nach J. Guareschi (2) wird das *Thialdin* (3) in verdünnter Lösung durch Kaliumpermanganat neben Schwefelsäure und Essigsäure zu einer isomeren *Aethylendisulfosäure*  $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_2$  (4) oxydirt. Diese bildet einen Syrup. — *Sulfaldehyd* (5) scheint bei der Oxydation die gleiche Disulfosäure zu geben.

E. Dittrich (6) erhielt *Methyltaurin*  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NHCH}_3)\text{SO}_3\text{H}$  durch 5 bis 6stündiges Erhitzen auf 110 bis 120° von *chloräthylschwefels*. Silber (10 Thl.) und *Methylaminlösung* (30 Thl. bei 0° gesättigter), oder von *chloräthylschwefels*. *Methylamin* (20 Thl.) und *Methylaminlösung* (30 Thl.). Besonders nach der letzten Vorschrift erhält man eine gute Ausbeute. In jedem Falle werden die Flüssigkeiten mit Aetzbaryt bis zum Verschwinden des Methylamingeruches gekocht und dann, nach Entfernung des gelösten Baryts, zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mehrmals mit Alkohol ausgezogen und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt; so erhält man *Methyltaurin* in langen, triklinen, glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 241 bis 242°, die sich in Alkohol und Aether fast nicht, in Wasser leicht lösen (7,5 mal leichter als Taurin); diese Lösung hat eine saure Reaction. Auch in starken Säuren und in Alkalien löst sich Methyltaurin, ohne sich mit ihnen zu verbinden; aus alkalischen Lösungen wird es durch Alkohol abgeschieden. Ein Chloro-

(1) JB. f. 1876, 657. — (2) Ber. 1878, 1884, 1692; vgl. diesen JB. S. 858. — (3) JB. f. 1847 u. 1848, 646. — (4) JB. f. 1868, 592. — (5) JB. f. 1847 u. 1848, 549. — (6) J. pr. Chem. [2] 18, 68.

platinat darzustellen gelang nicht. Durch Alkalien wird Methyltaurin erst beim Schmelzen mit denselben unter Methyaminabspaltung angegriffen, durch salpetrige Säure wird es in *Isäthionsäure* verwandelt. — Werden äquivalente Mengen von *Methyltaurin* und *Cyanamid* mit der zur Lösung hinreichenden Wassermenge 4 bis 5 Stunden auf 110 bis 120° erhitzt, so setzen sich Krystalle von *Methyltaurocyamin*  $C_2H_4(C_2H_5N_3)SO_3OH + H_2O$  ab; dasselbe ist der Fall, wenn die Lösung der beiden Substanzen längere Zeit sich selbst überlassen bleibt; Ammoniak scheint in diesem Fall die Bildung des Cyamins zu verhindern. *Methyltaurocyamin* krystallisirt in grossen glasglänzenden Prismen, die bei 110° ihr Wasser verlieren und welche in Alkohol und Aether nicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind. Diese Verbindung liefert gleichfalls keine Salze, obgleich sie sich in starken Säuren löst. — *Taurocyamin* entsteht analog dem *Methyltaurocyamin* aus *Cyanamid* und *Taurin*; es krystallisirt in kleinen weissen Prismen, schmilzt bei 224 bis 226°, ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich und wird von starken Säuren aufgenommen ohne sich mit denselben zu vereinigen. — *Chloräthylschwefels. Methylamin* besteht aus weissen Krystallblättchen.

#### Aromatische Sulfosäuren.

P. Degener (1) untersuchte den Einfluss der Alkalimenge auf den Verlauf der Reaction zwischen *Benzolsulfosäure* und *Alkalien*. Am Intensivsten wirkt Kaliumhydroxyd; die Phenolmenge wächst proportional der Temperatur und der Alkalimenge; oft scheint überschüssiges Alkali nur als Verdünnungsmittel zu wirken. Z. B. geben :

4 Thl. KHO und 1 Thl.  $C_6H_5SO_3K$  bei 230° 26,10 Proc. der theor. Phenolmenge.

|   |   |   |        |   |   |      |       |   |   |   |   |
|---|---|---|--------|---|---|------|-------|---|---|---|---|
| 4 | " | " | 1 Thl. | " | " | 255° | 87,68 | " | " | " | " |
| 6 | " | " | 1 Thl. | " | " | 224° | 20,35 | " | " | " | " |
| 6 | " | " | 1 Thl. | " | " | 252° | 96,23 | " | " | " | " |

(1) J. pr. Chem. [2] 17, 394.

W. Königs (1) konnte nach Otto und v. Gruber's Vorschrift (2) weder den Körper  $C_{18}H_{16}N_2S_2O_6$ , noch denjenigen  $C_{21}H_{22}N_2S_2O_6$  erhalten; in beiden Fällen entstand die Verbindung  $C_{18}H_{16}NS_2O_7$  (3). Die Eigenschaften derselben entsprechen vollkommen Otto und v. Gruber's Angaben. Hiermit stimmen auch die von Zuckschwerdt gemachten Erfahrungen überein (4). Die Verbindung  $(C_6H_5SO_2)_3NO$  ist in Alkohol und trockenem Aether nur schwer löslich, leichter in Chloroform und Benzol. Mit concentrirter Schwefelsäure liefert sie einen löslichen, Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirenden Körper. Die erwähnte Verbindung bildet sich auch beim Erhitzen auf  $90^\circ$  von *Dibenzsulphydroxamsäure* unter Entwicklung rother Dämpfe.

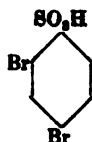
In sehr ausgedehnter Abhandlung (5) wies H. Limpricht unter Beihülfe von A. Langfurth und R. Bälsmann nach, daß die *Tribromsulfobenzolsäuren*, welche aus *Tribrom-m-amidosulfobenzolsäure* und aus dem symmetrischen *Tribrombenzol* entstehen, mit einander identisch sind. Dem bereits früher (6) über diesen Gegenstand Mitgetheilten ist berichtigend und ergänzend Folgendes zuzufügen. — Wirkt Brom (1 Mol.) auf eine sehr verdünnte kalte Lösung von *m-Amidosulfobenzolsäure*, so scheidet sich zuerst *Dibrom-m-amidosulfobenzolsäure*, später die *Monobromsäure* und unveränderte Amidosäure ab, welche beide durch Auslesen von einander getrennt werden müssen. Wird die Dibromsäure 4 bis 5 Stunden mit rauchender Salzsäure und rothem Phosphor auf  $150^\circ$  erhitzt, so bildet sich die nämliche *Monobromamidomidosulfobenzolsäure*  $C_6H_5SO_3H_{[1]}NH_{[8]}Br_{[4]}$ ; dieselbe besteht aus freien weissen Nadeln, oder aus vier- oder sechseitigen, 1 Mol. Wasser enthaltenden Säulen. 100 g ihrer wässerigen Lösung enthalten nach 96 Stunden bei  $4^\circ$  1,2777 g wasserfreie Säure. Durch Erhitzen mit Bromwasserstoff auf circa  $220^\circ$  wird die Säure in humusartige Substanzen verwandelt. Das Kaliumsalz

(1) Ber. 1878, 1588. — (2) JB. f. 1867, 678. — (3) JB. f. 1877, 492. — (4) JB. f. 1874, 670. — (5) Ann. Chem. 1881, 175 bis 258. — (6) JB. f. 1877, 882, 887. — (7) JB. f. 1875, 684; f. 1876, 645.

(mit 1 H<sub>2</sub>O) bildet farrenwedelartig gruppirte Blätter, das *Baryumsalz* (mit 1 H<sub>2</sub>O oder 3 H<sub>2</sub>O) aus Schuppen bestehende leicht lösliche Warzen, deren Lösung sich schnell röthlich färbt. Das *Bleisalz* (+ 0,5 H<sub>2</sub>O ?) besteht aus Warzen, die sich leicht in Wasser lösen. Eine *Diazoverbindung* C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br $\left\{\begin{smallmatrix} \text{N}_2 \\ \text{SO}_3 \end{smallmatrix}\right.$ , ein in kaltem Wasser und Weingeist wenig lösliches, krystallinisches, explosives Pulver, wird beim Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure unter Bildung von *Dibromsulfobenzolsäure* C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H $\left\{\begin{smallmatrix} \text{Br}_{[1]} \\ \text{Br}_{[4]} \end{smallmatrix}\right.$  zersetzt; eine strahlig-krystallinische Masse, die durch Ueberführung in das *Chlorid* (Schmelzpunkt 34°) und *Amid* (Schmelzpunkt 175°) gereinigt werden muß. — *Dibromamidobenzolsulfosäure* C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H $\left\{\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{Br}_{[1]} \\ \text{Br}_{[4]} \end{smallmatrix}\right.$  (1), aus *Tri-bromnitrosulfobenzolsäure* erhalten, läßt sich am leichtesten durch das *Baryumsalz* reinigen, welches 6 Mol. H<sub>2</sub>O enthält und von dem 100 g Lösung nach 48 Stunden bei 9° 3,025 g (wasserfreies Salz) enthalten. Bei längerem Erhitzen mit Wasser zersetzt sich das Baryumsalz. 100 g Lösung der Säure enthalten nach 48 Stunden bei 7° 0,248 g Substanz. Durch Erhitzen mit Bromwasserstoff auf höhere Temperatur bildet sich neben anderen Producten aus der Säure auch wahrscheinlich ein bei 72 bis 78° siedendes *Dibromanilin*. Durch Erwärmen mit Kaliumnitrit und Alkohol (95 procentig) wird die Säure in das goldgelbe, schwer lösliche Kaliumsalz einer *Diazosäure* C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br $\left\{\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{SO}_3 \end{smallmatrix}\right.$ N $\left\langle\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{SO}_3\text{K} \end{smallmatrix}\right\rangle$ C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> übergeführt, welches durch Umkrystallisiren in kleinen Portionen aus warmem Wasser in glitzernen Nadeln erhalten wird. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Lösungen von Baryumchlorid, Calciumchlorid und Bleiacetat krystallinische Niederschläge; die *freie Säure* ist ein grauweißer, aus mikroskopischen Säulen bestehender und schwer löslicher Niederschlag. Durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Weingeist unter erhöhtem Druck wird Amidodibromsulfosäure und *Dibromsulfobenzolsäure* :

(1) JB. 1. 1877, 886, 840.





erhalten; erhitzt man die Diazosäure, so bildet sich auch *Dibromsulfophenolsäure*. — *Dibromsulfobenzolsäure*  $C_6H_3Br_2SO_3H + H_2O$  besteht aus feinen, weissen, zerfließlichen Nadeln, die bei  $80^\circ$  im Krystallwasser schmelzen, dann fest werden und bei  $110^\circ$  wieder schmelzen. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf  $180^\circ$  bildet sich aus ihr *m-Dibrombenzol* (1). Ihr *Ammoniumsalz* krystallisirt in weissen, concentrisch gruppirten, leicht löslichen Nadeln, das *Kaliumsalz* in farblosen dünnen Blättchen oder gelben rhombischen Tafeln; beide sind wasserfrei. — Das *Baryumsalz* ( $+ 2H_2O$ ) wird in zolllangen, an der Basis verwachsenen, zugespitzten monoklinen Säulen oder dünnen Blättchen erhalten, die sich in kaltem Wasser schwer lösen; das *Calcium-* und das *Bleisalz* krystallisiren beide mit 3 Mol. Wasser, ersteres in leicht löslichen Blättern und Nadeln, letzteres in schwer löslichen monoklinen Säulen mit abgestumpften Ecken. Das *Silbersalz* ist in Lösung sehr leicht zersetzlich, es bildet zu Drusen vereinigte zugespitzte derbe Prismen, die in heissem Wasser sich leicht lösen. — Wegen den Löslichkeitsbestimmungen dieser Salze muß auf das Original verwiesen werden. — *Dibrombenzolsulfosäurechlorid* krystallisirt aus Aether in flachen rhombischen Säulen oder Platten, die bei  $79$  bis  $79,5^\circ$  schmelzen; die feinen verfilzten Nadeln des *Amids* besitzen den Schmelzpunkt  $190^\circ$ . — *Nitrodibromsulfobenzolsäure*  $C_6H_2SO_3H_{[1]}NO_{2[3]}Br_{[4]}Br_{[6]}$ , aus der trockenen Dibromsäure durch Erhitzen mit concentrirtester Salpetersäure ( $1\frac{1}{2}$  Vol.) dargestellt, bildet kleine glänzende Prismen oder Nadeln, die sich leicht lösen und über  $200^\circ$  ohne Zersetzung schmelzen. Das *Kaliumsalz* besteht aus gelblichen Nadeln oder rhombischen Prismen;  $100$  g seiner Lösung enthalten bei  $21,5^\circ$   $1,383$  g Substanz. Das *Baryumsalz* ( $+ H_2O$ ) krystallisirt in sternförmig verwachsenen klinorhombischen Prismen, die sich in kaltem Wasser schwer lösen (in  $100$  g

(1) JB. f. 1874, 875.

Lösung nach 96 Stunden bei 22° 0,9167 g wasserfreies Salz); das *Calciumsalz* (+ 6 H<sub>2</sub>O) bildet Prismen, das *Bleisalz* (+ 4 H<sub>2</sub>O) glänzende leicht lösliche Krystallbüschel. Das *Chlorid* schmilzt bei 115,5°, ist in Aether schwer löslich und krystallisiert daraus in Säulen oder quadratischen Tafeln; das *Amid* schwärzt sich gegen 200°, ist jedoch bei 240° noch nicht geschmolzen. — *Tribromsulfobenzolsäure* C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H<sub>[1]</sub>Br<sub>[2]</sub>Br<sub>[4]</sub>Br<sub>[6]</sub> bildet feine weiße Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser; sie schmilzt bei 95°, wasserfrei bei 145°. Um sie zu reinigen stellt man zweckmäßig das Chlortrif dar und erhitzt dieses mit Wasser. Das *Baryumsalz* krystallisiert mit 9 Mol. Wasser (sechseckige Blättchen oder lange Prismen), mit 2 Mol. Wasser (rhombische Säulen), oder mit 2,5 Mol. Wasser (kleine lebhaft glänzende Würfel).

Das Calciumsalz besitzt 4, das Bleisalz 2 oder 9 Mol. Krystallwasser. Das *Kaliumsalz* (+ H<sub>2</sub>O) bildet Lamellen oder rhombische Tafeln. Durch Erhitzen der Sulfosäure mit concentrirter Salzsäure auf 140 bis 150° wird *Tribrombenzol* vom Schmelzpunkt 118,5° erhalten. — An Stelle der beschriebenen Säure bildet sich durch Zersetzen ihres Baryumsalzes oder auch zuweilen aus Tribrombenzol eine *anhydridartige* Verbindung (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, 2 H<sub>2</sub>O, welche in terrassenförmig übereinandergelagerten, verwitternden Blättchen krystallisiert; in Wasser ist die Substanz ziemlich schwer löslich; die anfangs neutral reagirenden Lösungen werden sauer und enthalten dann die oben beschriebene Säure. Zur Darstellung der letzteren erhitzt man Tribrombenzol mit 1½ Volum stark rauchender Schwefelsäure 8 bis 14 Tage im Dampfbade; hierbei bildet sich auch *Pentabrombenzol* (Schmelzpunkt 240°). — *Nitrotribrombenzolsulfosäure* C<sub>6</sub>HSO<sub>3</sub>H<sub>[1]</sub>Br<sub>[2]</sub>NO<sub>2</sub>[3]Br<sub>[4]</sub>Br<sub>[6]</sub> + 2 H<sub>2</sub>O schmilzt wasserfrei bei 202° und liefert ein wasserfreies *Kaliumsalz*, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist und lange concentrisch gruppirte Nadeln bildet. Das *Baryumsalz* krystallisiert gleichfalls mit 1 Mol. Wasser, das *Bleisalz* in zerbrechlichen Nadeln mit 9, 7 oder 6 Mol. Wasser; auch ein gelbes, basisches, schwer lösliches Bleisalz ließe sich erhalten. Das *Chlorid* schmilzt bei 144 bis 145°, das *Amid* sintert bei 182° zusammen. *Dinitrotribrombenzolsulfosäure* C<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H<sub>[1]</sub>Br<sub>[2]</sub>NO<sub>2</sub>[3]Br<sub>[4]</sub>NO<sub>2</sub>[5]Br<sub>[6]</sub> + 3 H<sub>2</sub>O

liefert beim Erhitzen mit Wasser auf  $230^{\circ}$  neben Kohlensäure und anderen Producten auch *Dinitrotribrombenzol* (1). Das *Ammonium*- und das *Kaliumsalz* krystallisiren mit 1 Mol. Wasser; ersteres bildet klinorhombische Säulen, letzteres schwer lösliche Blättchen oder monokline Säulen. Das *Baryumsalz* ( $+ 9 \text{ H}_2\text{O}$ ) besteht aus glänzenden Blättern, das *Calciumsalz* ( $+ 7,5 \text{ H}_2\text{O}$ ) aus rhombischen Blättern, das *Bleisalz* ( $+ 9 \text{ H}_2\text{O}$ ) aus zarten, schwer löslichen rhombischen Blättern. Das *Chlorid* bildet sechseckige rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt  $203^{\circ}$ , das *Amid* weiß verfilzte, bei  $255$  bis  $260^{\circ}$  schmelzende Nadeln; es verwandelt sich in wässriger kochender Lösung in das *Ammoniumsalz*. — Aus dieser Säure entstehen durch Reduction mittelst Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure *Monobromdiamidobenzolsulfosäure*  $\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3\text{H}_{[1]}\text{NH}_{2[3]}\text{Br}_{[4]}\text{NH}_{2[5]} + \text{H}_2\text{O}$  und *Dibromdiamidobenzolsulfosäure*  $\text{C}_6\text{H}\text{SO}_3\text{H}_{[1]}\text{Br}_{[2]}\text{NH}_{2[3]}\text{Br}_{[4]}\text{NH}_{2[5]} + \text{H}_2\text{O}$ . Erstere besteht aus seideglänzenden Nadeln, die bei schnellem Ausscheiden wasserfrei sind, in Wasser sich schwer lösen und deren Lösung sich leicht blutroth oder tintenblau färbt. Mit Säuren verbindet sich dieses Amid nicht; durch Brom wird es leicht angegriffen, bei Ueberschuß von Brom unter Bildung von *Bromanil* (2). — Das *Baryumsalz* ( $+ \text{H}_2\text{O}$ ) besteht aus feinen röthlichen Nadeln; ein Bleisalz war nicht zu erhalten. Das *Kaliumsalz* einer *Diazoverbindung* bildet ein braunes mikrokrySTALLINISCHES Pulver; aus diesem Salz wurde *p-Brombenzolsulfosäure* erhalten, deren *Amid* in langen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt  $163$  bis  $164^{\circ}$  krystallisirt und deren *Chlorid* aus farblosen Säulen vom Schmelzpunkt  $75^{\circ}$  besteht. — *Dibromdiamidobenzolsulfosäure* krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in schwer löslichen rhombischen Tafeln und entsteht gleichzeitig mit der soeben beschriebenen *Monobromdiamidosäure*. Auf dem Platinblech verbrennt sie ohne zu schmelzen. — Aus der Mutterlange der zwei vorerwähnten Säuren läßt sich *Tri-bromdiamidobenzolsulfonsäure* erhalten; ihr *Baryumsalz*  $\text{C}_6\text{SO}_3\text{ba}_{[1]}\text{Br}_{[2]}\text{NH}_{2[3]}\text{Br}_{[4]}\text{NH}_{2[5]}\text{Br}_{[6]}$  krystallisirt mit 1,5 Mol. Wasser. — *Tetrabromsulfobenzolsäure*  $\text{C}_6\text{HSO}_3\text{H}_{[1]}\text{Br}_{[2]}\text{Br}_{[3]}\text{Br}_{[4]}\text{Br}_{[6]}$

(1) Körner, JB. f. 1875, 317. — (2) JB. f. 1870, 525.

+ 5 H<sub>2</sub>O geht durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 150° in *Tetrabrombenzol* vom Schmelzpunkt 98,5° über (1). Ihr *Kaliumsalz* ist wasserfrei; das *Baryumsalz* (2) enthält 1,5, das *Calciumsalz* 8 Mol. Wasser; das *Chlorid* schmilzt bei 96°. — *Nitrotetrabrombenzolsulfosäure* C<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H<sub>[1]</sub>Br<sub>[2]</sub>Br<sub>[3]</sub>Br<sub>[4]</sub>NO<sub>2[5]</sub>Br<sub>[6]</sub> ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt in derben, zu Krusten verwachsenen Nadeln; sie schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung. Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt sie in glänzenden Blättern; mit Salzsäure auf 200° erhitzt liefert sie *Nitrotetrabrombenzol*, welches anfangs bei 60 bis 90°, nach wiederholtem Verflüssigen constant bei 96° schmilzt; aus absolutem Alkohol krystallisirt dasselbe in weissen, bei 60° schmelzenden Nadeln, welche beim Stehen unter Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 96° sich verwandeln. — *Nitrotetrabrombenzolsulfos. Kalium* enthält 1,5 Mol. Wasser und bildet glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen, die beim Erwärmen mit Phosphorchlorid auf 150° *Hexachlorbenzol* liefern. Die weissen verwitternden Blättchen des *Baryumsalzes* krystallisiren mit 9 Mol. Wasser; die weissen Tafeln des *Chlorids* schmelzen bei 147,5°; das *Amid* wird als weisses krystallinisches Pulver erhalten, welches sich in Alkohol leichter löst als wie in Wasser. — Die entsprechende *Amidotetrabrombenzolsulfosäure* wird durch Reduction der vorigen Säure mittelst Zinn und Salzsäure erhalten; bei dieser Operation muß das Kochen vermieden werden, da sich sonst vorwiegend die zweifach gebromte Säure bildet. Die freie Säure enthält 2 Mol. Wasser, das *Baryumsalz*, schwer lösliche gelbe Blätter, 1 Mol. und das *Calciumsalz*, glänzende, schwer lösliche Blätter, 7 Mol. Die *Diazoverbindung* C<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>.N<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub> besteht aus mikroskopischen Kryställchen, welche beim Erwärmen verpuffen. Aus dieser Diazoverbindung wird mittelst Bromwasserstoff *Pentabrombenzolsulfosäure* erhalten, welche kleine,

(1) JB. f. 1875, 313. — (2) Nach Bärsmann ist das Salz wasserfrei; die Angaben über den Wassergehalt der Salze dieser Sulfosäuren differiren sehr stark und recht häufig. Aus *Tetrabrombenzol* erhielt Bärsmann die beschriebene Sulfosäure.

wasserfreie, schwer lösliche Nadeln und Krusten bildet und deren *Kaliumsalz* (+ 1 H<sub>2</sub>O) aus weissen mikrokrySTALLINISCHEN, schwerlöslichen Prismen besteht. Das *Chlorid* ist bei 95° fast geschmolzen; das *Amid* zersetzt sich über 250°. — Die *Triärbromsulfobenzolsäure* C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H<sub>[1]</sub>Br<sub>[3]</sub>Br<sub>[4]</sub>Br<sub>[5]</sub> besteht aus feinen weissen Nadeln, die bei 80° im Krystallwasser schmelzen, wasserfrei bei 140° sich verflüssigen. Aus concentrirter Bromwasserstoffsäure krystallisirt sie in langen Nadeln (1); mit Bromwasserstoffsäure auf 200° erhitzt liefert sie das bei 44° schmelzende *Triärbrombenzol* (2). Ihr *Ammoniumsalz* (+ H<sub>2</sub>O) und ihr *Kaliumsalz* (+ H<sub>2</sub>O) sind concentrisch gruppirte Nadeln; das *Baryumsalz* (3 H<sub>2</sub>O), farnwedelartig zusammengewachsene rhombische Tafeln oder kleine derbe Säulen. Das *Calciumsalz* enthält 6, das *Bleisalz* 4 Mol. Wasser; das *Silbersalz*, sternförmig gruppirte Nadeln, färbt sich am Licht schnell braun. Das *Chlorid*, klinorhombische Tafeln, schmilzt bei 86,5°; das *Amid*, weisse Nadeln oder Blättchen, erweicht bei 225°. — Nach Limpricht treten bei den Brombenzolsulfosäuren das zweite und dritte eintretende Bromatom stets in die Metastellung zum zuerst eingetretenen.

Nach W. Königs (3) bildet sich *Benzolsulfonsäure-Salpetrigsäureanhydrid*, wenn gemischte alkalische Lösungen von lufttrockener *Benzolsulfonsäure* (2 Mol.) und *Natriumnitrit* (1 Mol.) angesäuert werden. Aus Alkohol krystallisirt das Anhydrid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>HNO in salpeterähnlichen Krystallen, die in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Chloroform und Benzol nur schwer löslich sind, welche dagegen von Alkohol, Aether, Eisessig und, wohl unter Wasseraufnahme und Dissociation, von Alkalien und alkalischen Carbonaten leicht gelöst werden. Aus letzteren Lösungen scheidet sich auf Säurezusatz die ursprüngliche Verbindung wieder aus. Nach vorheriger Erweichung und Bräunung schmilzt die Substanz bei 109°; bei längerem Aufbewahren zersetzt sie sich unter Bildung rother Dämpfe. Beim Kochen mit Wasser und Anilinchlorhydrat giebt das An-

(1) JB. f. 1877, 886. — (2) JB. f. 1875, 811. — (3) Ber. 1878, 615.

hydrid Phenol; wird es mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Alkali und mit Anilinchlorhydrat erhitzt, so scheiden sich gelbe Flocken von *Diazoamidobenzol* und *benzolsulfins. Diazobenzol* (1) aus. Ein bei 98° schmelzender Körper der Formel  $(C_6H_5SO_2)_2NO$  entsteht, wenn das Anhydrid in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt wird (2). Mit englischer Schwefelsäure (1 bis 2 Thl.) auf 80 bis 90° erwärmt, liefert das Anhydrid ein in Wasser leicht, in Aether nicht lösliches Product, dessen wässrige Lösung mit Diazobenzolsulfat *Diazobenzolimid* liefert; hiernach scheint der anfangs entstehende Körper *Dibenzsulfhydroxamsäure* zu sein.

Nach M. v. Schmidt (3) entsteht bei Einwirkung von Brom auf *phenoldisulfos. Kalium* der Hauptmenge nach *monobromphenoldisulfos. Kalium* und geringere Quantitäten von *di-bromphenolsulfos. Kalium*; das letztere Salz scheidet sich aus der Reactionsflüssigkeit in gelben zerbrechlichen Krystallen zuerst aus; je nach der Temperatur bei der es sich absetzt, krystallisirt es in Nadeln oder Blättchen; es ist identisch mit der von Senhofer dargestellten Verbindung (4). Die freie *Di-bromphenolsulfosäure* lässt sich aus Aether oder Alkohol in rothbraunen zerfließlichen Krusten gewinnen, mit Eisenchlorid färbt sich ihre Lösung ebenso wie die des Kaliumsalzes tiefrubinroth, auf Zusatz von Natriumcarbonat verschwindet diese Färbung. Durch Salpetersäure wird sie in Pikrinsäure übergeführt. — Ihr *Kaliumsalz*  $C_6H_3BrK_2S_2O_7$  krystallisirt in rhombischen Tafeln; das *Baryumsalz*  $C_6H_3BrBaS_2O_7 + 2H_2O$  bildet weisse mikroskopische, leicht verwitternde Tafeln und ist in Wasser schwer löslich; das *Bleisalz*  $C_6H_3BrPbO_7S_2$  besteht aus mikroskopischen, gekreuzten Nadeln; das *Silbersalz*  $C_6H_3BrAg_3S_2O_7$  aus gleichfalls mikroskopischen rhombischen Säulen und tafelförmigen Formen. Mit fast allen Metallen bildet die Sulfosäure lösliche Salze. — Eine mehrfach gebromte Phenolsulfosäure konnte nicht

(1) JB. f. 1877, 498. — (2) JB. f. 1866, 570; f. 1867, 678. — (3) Ber. 1878, 852; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 165. — (4) JB. f. 1870, 786.

erhalten werden; bei Einwirkung von überschüssigem *Brom* auf phenoldisulfos. Kali bildete sich kein Tribromphenol. — Durch schmelzendes Kali wurde die Bromdisulfosäure völlig zerstört.

Die Arbeit Th. Coellen's (1) über *Sulfo-p-chlorbenzoesäure* wurde bereits besprochen (2), ebenso zum Theil diejenige C. Böttinger's (3) über *Sulfo-p-brombenzoesäure*; die folgenden neueren Angaben Böttinger's über die Chloride dieser Säure weichen jedoch in auffälligster Weise von den früher mitgetheilten (4) ab. Das Rohchlorid läßt sich durch Aether in ein schwer lösliches und ein leicht lösliches Chlorid spalten. Das erstere schmilzt bei 197° unter Zersetzung, erweicht aber schon bei niederer Temperatur. Die aus demselben erhaltene Aethersäure bildet glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 84°, die entsprechende *Aminsäure* kleine, bei 229 bis 230° schmelzende Nadeln; das *Baryumsalz* dieser *Amidosulfo-p-brombenzoesäure* oder dieses *Sulfo-p-brombenzamide* krystallisiert in kleinen harten Krystallen der Formel  $(C_7H_5NBrSO_3)_2Ba + 12H_2O$ . — Das in Aether leicht lösliche *Chlorid* bildet glänzende, bei 75° schmelzende Blättchen, der correspondirende *Aminsäureäther*  $C_7H_5BrSO_3(OC_2H_5)NH_2$  farblose lange Nadeln vom Schmelzpunkt 128°, die freie *Aminsäure* lange Nadeln, welche bei 262° schmelzen. Wird das Chloridgemenge mit Alkohol behandelt, so bildet sich ein in Alkohol ziemlich schwer, in Alkalien leicht löslicher Körper vom Schmelzpunkt 75°.

M. Kretschy (5) stellte *Trisulfo-m-oxybenzoesäure* dar durch 5 bis 6 stündiges Erhitzen auf 250° von 10 Thl. *Meta-oxybenzoesäure*, 40 Thl. Vitriolöl, 15 Thl. Phosphorsäureanhydrid und 20 Thl. wasserfreier Schwefelsäure. Die aus dem Bleisalz erhaltene freie Säure besteht aus einem sehr hygroskopischen gelben Syrup, dem bei 100° die Formel  $C_6(OH)H(SO_3H)_3COOH + 4H_2O$  zukommt; ebenso wie ihre Salze färbt sie sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv carminroth, durch Zusatz von Soda ver-

(1) Ann. Chem. 1871, 29. — (2) JB. f. 1876, 661. — (3) Ann. Chem. 1871, 18. — (4) JB. f. 1874, 714; f. 1875, 646; f. 1876, 668. — (5) Ber. 1878, 858; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 193.

schwindet diese Farbe. — Das *Kaliumsalz* bildet lange Nadeln oder eine krystallinische Masse der Formel  $C_6H(OH)(SO_3K)_3CO_2K + 2H_2O$ . Ein gleichfalls mit 2 Mol. Wasser krystallisirendes *basisches Kaliumsalz* kann aus dem Kalksalz durch überschüssiges Kaliumcarbonat erhalten werden; dasselbe verliert sein Wasser bei  $225^\circ$ . Das *saure Kaliumsalz* besteht aus schwer löslichen mikroskopischen Stäbchen mit abgerundetem Ende, seine Zusammensetzung ist  $C_7H_5S_3O_{11}K_3 + C_7H_5S_3O_{11}K_4 + 7H_2O$ ; das Krystallwasser entweicht bei  $205^\circ$ . — Das blafsbraune, anfangs syrupöse, nach und nach krystallinisch werdende *Cadmiumsalz*  $C_6H(OH)(SO_3)_3(COO)Cd_2 + 3H_2O$  wird bei  $210^\circ$  wasserfrei. — Das anfangs aus gelbgrünem Syrup bestehende *Kupfersalz* besitzt, bei  $225^\circ$  getrocknet, die Zusammensetzung  $C_6H(OH)(SO_3)_3CO_2Cu_2$ . — Das bei  $210^\circ$  getrocknete *Baryumsalz*  $C_6H(OH)(SO_3)_3CO_2Ba_2$  besteht aus löslichen länglichen Schüppchen. — Ein *basisches Bleisalz*  $2[C_6H(O)(SO_3)_3CO_2], 5Pb + 6H_2O$  krystallisirt in Nadeln und wird bei  $235^\circ$  wasserfrei. Das *neutrale Bleisalz* verliert seine 8 Mol. Wasser bei  $203^\circ$  und bräunt sich bei  $210^\circ$ ; es besteht aus seideglänzenden Nadeln. Durch Kochen mit Baryumcarbonat verwandelt sich die Trisulfosäure in *Disulfooxybenzoesäure*, deren *Baryumsalz* mit 8 Mol. Wasser krystallisirt, die es bei  $190^\circ$  verliert. Eine ähnliche Zersetzung findet statt, wenn die wässerige Lösung des trisulfooxybenzoës. Baryums erwärmt wird. — Bei Einwirkung weder von Kalihydrat noch von Brom auf die Trisulfooxybenzoesäure wurden glatte Resultate erhalten.

O. Jacobsen (1) setzte Seine Versuche über *Sulfoderivate* der *Xylols* fort (2); Er untersuchte eingehender die aus *m-Xylol* (3) gewonnenen *Sulfosäuren*. Das von Witting und Post beschriebene *Xylolsulfamid* (4) vom Schmelzpunkt  $132^\circ$  existirt nach Ihm gar nicht; wenn Metaxylol in rauchender Schwefelsäure aufgelöst wird, so entstehen nur die Sulfosäuren, deren

(1) Ber. 1878, 17. — (2) JB. f. 1877, 856; vgl. auch unter *Xylol* und *Xylamol*. — (3) S. 886. — (4) JB. f. 1877, 856.



Amide bei 95 bis 96° und bei 137° schmelzen, ebenso verhält sich ein Metaxylol, welches aus eben diesen Amiden dargestellt war. — *m-Xylolsulfosäure* (1, 3, 4) wurde durch Erhitzen des bei 137° schmelzenden Amids mit concentrirter Salzsäure auf 145 bis 150° erhalten; sie bildet große Blätter oder flache Prismen der Formel  $C_8H_9SO_3H + 2H_2O$ ; ihr *Baryumsalz* besteht aus kleinen rhombischen Blättchen oder eigenthümlich linsenförmigen, strahlig krystallinischen Körpern; das *Natriumsalz* krystallisirt aus Wasser in kleinen Krystallschuppen, aus Alkohol in silberglänzenden Blättern; das *Zinksalz*  $(C_8H_9SO_3)_2Zn + 9H_2O$  ist leicht löslich und bildet sternförmig gruppirte Nadeln oder lange rhombische Prismen; die hellblauen großen rhombischen Tafeln des *Kupfersalzes* enthalten 6 Mol. Wasser; das *Chlorid*, eine stahlig-krystallinische Masse oder prismatische Krystalle, schmilzt bei 34°, die *Sulfosäure*  $C_8H_9SO_3H$ , gleichfalls eine krystallinische Masse, nahe über 50°. *m-Xylolsulfins. Kupfer* endlich bildet zu Rosetten vereinigte, gelbgrüne, rhombische Blätter. Besonders gut krystallisirt Metaxylolsulfonsäure aus schwefelsäurehaltigen Lösungen; diese Eigenschaft ist von Wichtigkeit für die praktische Gewinnung reinen *m-Xylols* aus Theerxylol. Das Kaliumsalz dieser Sulfosäure wird beim Schmelzen mit Natriumformiat in xylila. Kali verwandelt, durch Erhitzen mit Cyankalium in das ölige *Nitril* dieser *Xylolsäure* vom Schmelzpunkt 125 bis 126° übergeführt. — *m-Xylolsulfonsäure* (1, 2, 3), aus dem Sulfamid vom Schmelzpunkt 95 bis 96°, wurde nicht in krystallisirtem Zustand erhalten. Ihr *Baryum-* und *Kaliumsalz* sind wasserfrei, das erstere bildet mikroskopische, sternförmig vereinigte Nadeln, das letztere seidenglänzende Schuppen. Das wasserhaltige *Kupfersalz* krystallisirt in hellblauen Nadeln; das *Chlorid* ist eine ölige Flüssigkeit. Die aus dieser Sulfosäure erhaltene *Dimethylbenzoesäure* schmilzt bei 97 bis 99°, bildet kurze Nadeln und liefert bei Destillation mit überschüssigem Kalk Metaxylol. — *p-Xylolsulfonsäure*  $C_8H_9SO_3H + 2H_2O$  besteht aus einer großblättrigen Krystallmasse oder aus langen flachen Prismen; da dieselbe vor den Ortho- und Metaxylolsulfonsäuren sich unterscheidet, kann sie zur Darstellung von *p-Xylol* benutzt werden.

Ihr *Amid* krystallisirt in langen, bei 147 bis 148° schmelzenden Nadeln, ihr Chlorid in grossen flachen Prismen vom Schmelzpunkt 24 bis 26°. Das *Kaliumsalz*, seideglänzende flache Nadeln, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das *Kupfersalz*, grosse hellblaue, trikline Prismen, mit 8 Molekülen, das *Zinksalz*, lange feine, leicht verwitternde Nadeln, mit 10 Molekülen Wasser. Die entsprechende *Sulfinsäure* ist in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwerer löslich und bildet zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 84 bis 88° schmelzen. — *o-Xylolsulfonsäure* (1,2,4)  $C_8H_8SO_3H + 2H_2O$  übertrifft an Krystallisationsfähigkeit noch ihre Isomeren. Sie bildet lange rechtwinkelige Tafeln oder derbe flache Prismen, mit dachförmig zugespitztem Ende. Sie ist die einzige Sulfosäure, die sich beim Auflösen von *o-Xylol* in Schwefelsäure bildet. Von ihren Derivaten sind dargestellt: das *Baryumsalz*  $(C_8H_8SO_3)_2Ba + 2H_2O$ , das *Natriumsalz*  $C_8H_8SO_3Na + 5H_2O$ , das *Chlorid* (Schmelzpunkt 51 bis 52°), das *Amid* (Schmelzpunkt 144°) und die *Sulfinsäure* (Schmelzpunkt 83°).

Ueber die *Oxydation* der *Xylolsulfamide* liegen widerspruchsvolle verwickelte Angaben von J. Remsen (1), J. Remsen und M. W. Iles (2) einerseits und von O. Jacobsen (3) andererseits vor; den Eindruck der grösseren Genauigkeit machen unzweifelhaft die Arbeiten des Letzteren; Remsen und Iles dagegen sind durch Jacobsen oft genöthigt, die von Ihnen gegebenen Daten zu corrigiren. Das folgende Referat fusst wesentlich auf der letzten zusammenfassenden Publication von Jacobsen. — Das bei 137° schmelzende  $\alpha$ -*Xylolsulfamid* besitzt die Constitution  $C_6H_5 \cdot CH_{3[1]}SO_2NH_{2[3]}CH_{3[4]}$ , während dem  $\beta$ -*Xylolsulfamid* (Schmelzpunkt 95 bis 96°) die nachstehende Formel zukommt:  $C_6H_5 \cdot CH_{3[1]}SO_2NH_{2[2]}CH_{3[3]}$ . Die Constitution der dem  $\alpha$ -Amid entsprechenden  $\alpha$ -*m-Xylolsulfosäure* ist durch die folgenden Uebergänge festgestellt: 1) ihr Kaliumsalz giebt beim

(1) Ber. 1878, 465, 9087. — (2) Ber. 1878, 229, 462, 568, 1226. — (3) Ber. 1878, 17, 898, 1529; vgl. auch JB. f. 1877, 857.

Schmelzen mit Cyankalium das *Nitril* der *Xylidinsäure*; 2) dasselbe Salz liefert *xylidins.* Salz bei dem Erhitzen mit ameisensa. Natron; 3) das sulfos. Kali giebt, mit Kalihydrat geschmolzen, bei 151° schmelzende Oxytoluylsäure, welche letztere in Parakresol übergeht; 4) geht die Sulfosäure oder das Amid bei der Oxydation in  $\alpha$ -*Oxyisophthalsäure* über; 5) der Methyläther des flüssigen Xylenols wird durch Kaliumpermanganat zu Methyl- $\alpha$ -*Oxyisophthalsäure* oxydirt; 6) das  $\alpha$ -Amid kann durch Chromsäure oder Kaliumpermanganat zu einer *Sulfamintoluylsäure* oxydirt werden, die bei gelindem Schmelzen mit Kalihydrat *o-Homop-oxybenzoesäure* liefert und endlich 7) die *Sulfamintoluylsäure* wird durch Kaliumpermanganat schliesslich zu einer *Sulfaminisophthalsäure* oxydirt, aus welcher  $\alpha$ -*Oxyisophthalsäure* erhalten werden kann. — Das  $\alpha$ -Amid wird bei fünftägigem Erhitzen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure nur zu vielleicht einem Drittel oxydirt zu einer bei 254° (corrigirt) schmelzenden *Sulfamintoluylsäure*; dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in langen spröden Nadeln, welche wasserfrei sind und von denen bei 15° 100 Thl. Wasser 2 Thl. aufnehmen. Auch in Alkohol und in Aether ist die Säure ziemlich schwer löslich. Das *Baryumsalz*  $(C_6H_5 \cdot SO_2NH_2 \cdot CH_3 \cdot CO)_2Ba + 4H_2O$  krystallisirt in leicht löslichen feinen Nadeln; die Lösung des *Kaliumsalzes* gab nur mit Quecksilbernitrat, Silbernitrat, Kupfervitriol und Eisenchlorid Niederschläge; die rehbraune Eisenverbindung löst sich in Eisenchlorid, das *Kupfersalz* in Wasser und Alkalien, in letzteren mit intensiv blauer Farbe. Die kalt gesättigte Lösung der freien Säure wird nur durch Quecksilbernitrat und ammoniakalisches basisches Bleiacetat gefällt, die in mässiger Wärme gesättigte Lösung auch durch Eisenchlorid. Die aus dieser Säure durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellte *Oxytoluylsäure* ist identisch mit der von Schotten dargestellten *o-Homop-oxybenzoesäure* (dieser Bericht S. 575); sie schmilzt bei 171°, bildet kleine Nadeln oder Krystallfitter und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung; das *Kupfersalz* ist ein blaugrüner krystallinischer Niederschlag. — *Methyloxyisophthalsäure*  $C_6H_5O_5$  krystallisirt aus verdünntem Weingeist in

kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln, welche schon unterhalb ihres Schmelzpunktes  $245^{\circ}$  sublimiren. Mit Eisenchlorid giebt ihre Lösung eine braungelbe, flockige, in Eisenchlorid unlösliche Fällung. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf  $136^{\circ}$  entsteht aus der Säure  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure. —  $\alpha$ -Sulfaminisophtalsäure  $C_6H_5 \cdot SO_2NH_2 \cdot (CO_2H)_2$  schmilzt bei  $284^{\circ}$ , ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in kurzen glänzenden Nadeln. Ihr saures Kaliumsalz, welches als Product der Oxydation erhalten wird, besteht aus langen biegsamen Nadeln, das Silber-salz aus einem amorphen schwer löslichen Niederschlag, das Baryumsalz aus einer fast unlöslichen krystallinischen Fällung. Die Lösung des gut krystallisirenden Ammoniumsalzes giebt mit basischem Bleiacetat und mit Quecksilbernitrat weißse amorphe Niederschläge, mit Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag, mit Kupfersalzen eine Fällung blaugrüner Nadeln, letzteres nur bei genügender Concentration. Mit Kalihydrat geschmolzen lieferte diese Sulfaminsäure  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure. — Das bei  $95$  bis  $96^{\circ}$  schmelzende  $\beta$ -Xylolsulfamid wurde durch Chromsäure zu einer bei  $202$  bis  $205^{\circ}$  schmelzenden Sulfamintoluylsäure oxydirt, aus welcher eine Oxytoluylsäure erhalten wurde, die zwischen  $156$  bis  $160^{\circ}$  schmilzt und wahrscheinlich identisch ist mit der von Schotten dargestellten *o*-Homosalicylsäure. Oxydation mit Kaliumpermanganat führt hier zu einer Sulfamintoluylsäure, welche aus saurer Lösung sich mit Aether ausschütteln läßt und kein schwer lösliches saures Kaliumsalz liefert. Die correspondirende Oxyisophtalsäure schmilzt zwischen  $240$  und  $243^{\circ}$ ; ihr Baryumsalz scheidet sich schon in der Kälte aus, wenn das Ammoniak-salz und Chlorbaryum auf einander reagiren; mit Eisenchlorid giebt sie eine kirschrothe Färbung. — Der Schmelzpunkt eines Gemenges gleicher Theile von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Xylolsulfamid liegt bei  $110^{\circ}$ , der eines Gemenges aus 2 Thl.  $\alpha$ -Sulfamid und 1 Thl.  $\beta$ -Sulfamid liegt bei  $122$  bis  $123^{\circ}$ . — Die von Jacobsen Sulfaminisophtalsäure genannte Säure ist nach Remsen und Iles Sulfoisophtalsäure (Schmelzpunkt angegeben  $254$  bis  $255^{\circ}$  corr., er sollte nach Beiden derselbe sein?), was Jacobsen bestreitet.

Nach Remsen und Iles schützt die Gruppe  $\text{SO}_2\text{NH}_2$  die benachbarte  $\text{CH}_3$ -Gruppe vor Oxydation.

R. Weinberg (1) erhielt beim Behandeln einer verdünnten Lösung von  $\alpha$ -m-xylolsulfos. Baryum mit der entsprechenden Menge Brom monobrom- $\alpha$ -m-xylolsulfos. Baryum. Dasselbe krystallisirt in zarten Schuppen, welche 1 Mol. Wasser enthalten. Das Natriumsalz  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$  bildet leicht lösliche, warzenförmig gruppirte Nadeln. Das Ammoniumsalz, wie das Natriumsalz zusammengesetzt, besteht aus seidenglänzenden Büscheln. Das Zinksalz  $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3]_2\text{Zn} + 9\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in langen rhombischen Prismen, das Kupfersalz in leicht löslichen, grünlich-weißen Schuppen mit 7 Mol. Krystallwasser. Das Chlorid wird in großen wasserhellen Prismen vom Schmelzpunkt  $61^\circ$  erhalten; es löst sich in Alkohol nur wenig, in Wasser nicht. Das Amid, kleine derbe rhombische Prismen vom Schmelzpunkt  $194^\circ$ , ist in Aether leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. — Wurde m-Xylolsulfosäure selbst, in concentrirter wässriger Lösung, mit Brom behandelt, so entstanden Schwefelsäure und Tribromxylol; aus dem Natriumsalz erhielt man die gebromte Säure neben Dibromxylol. — Das bei  $205$  bis  $208^\circ$  siedende Monobromxylol gab beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure eine in farblosen Blättchen oder Prismen krystallisirende Monobrom- $\alpha$ -m-xylolsulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$ , deren Derivate identisch mit den oben beschriebenen sind. In Wasser ist dieselbe leicht, in verdünnter Schwefelsäure schwer löslich. Ihre Constitution ist gleich

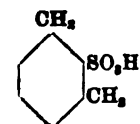


O. Jacobsen und E. Weinberg (2) stellten Dibrom-m-xylolsulfosäure durch Auflösen von Dibrom-m-xylol in  $70$  bis  $80^\circ$  warmer rauchender Schwefelsäure dar. Dieselbe bildet kleine wasserfreie silberglänzende Schuppen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind und welche bei  $166^\circ$  schmelzen. Das wasserfreie Baryumsalz ist schwer löslich und setzt sich in undeutlich krystallinischen Krusten ab; das Natriumsalz

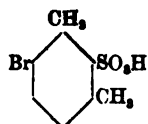
(1) Ber. 1878, 1062. — (2) Ber. 1878, 1554.



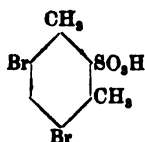
besteht aus perlmutterglänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser sich wenig lösen. Die farblosen rhombischen Blättchen des *Chlorids* schmolzen bei  $107^\circ$ ; das *Amid* bildet verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt  $220^\circ$ , die sich in absolutem Alkohol nicht lösen und bei  $230^\circ$  sich zersetzen. Durch Natriumamalgam wird die Säure in  $\beta$ -*m*-Xylolsulfosäure (Schmelzpunkt  $96^\circ$ ) übergeführt; durch 8 tägige gleiche Behandlung des in Alkohol gelösten Amids erhält man *Monobrom-m*-xylolsulfosäure, welche bei  $161^\circ$  schmilzt und in langen, oft zu asbestartigen Massen vereinigten Nadeln krystallisirt. Hieraus und aus früheren Beobachtungen (1) ergeben sich folgende Constitutionsformeln:



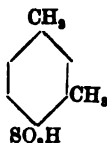
$\beta$ -Metaxylosulfosäure;



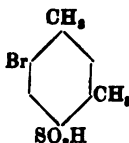
Monobrom- $\beta$ -metaxylosulfosäure;



Dibrom- $\beta$ -metaxylosulfosäure;



$\alpha$ -Metaxylosulfosäure;



Monobrom- $\alpha$ -metaxylosulfosäure.

A. Reuter (2) und J. Radloff (3) stellten *Pseudocumenolsulfosäure* und deren Derivate dar. Die Säure scheidet sich aus der Lösung von *Pseudocumenol* in concentrirter Schwefelsäure in kleinen glänzenden Krystallen von den Formen des Kupfersulfats aus; auf Zusatz von Wasser entsteht ein Krystallbrei wasserhaltig krystallisirender Säure. Die Sulfonsäure zersetzt sich in reinem Zustand an feuchter Luft in Schwefelsäure und Cumenol. Das *Kaliumsalz* und *Zinksalz* krystallisiren in

(1) Weinberg, dieser Bericht S. 854; Jannasch, JB. f. 1875, 886, 889, 681; Reuter, dieser JB. S. 888. — (2) Ber. 1878, 29. — (3) Ber. 1878, 32.

größeren länglichen Blättern, das *Kupfersalz* in undeutlich krystallinischen Warzen. Das *Natriumsalz* bildet leicht lösliche, rechtwinkelige Täfelchen, das *Baryumsalz* dünne rhombische Tafeln, die sich bei  $7^{\circ}$  in 20 Thl. Wasser lösen; das schwerlösliche *Silbersalz* besteht aus rechtwinkeligen Blättchen. Die monoklinen Prismen des *Chlorids* schmelzen bei  $61^{\circ}$ , die langen wasserfreien Nadeln der *Sulfinsäure* bei  $98^{\circ}$ . — *Pseudocumolsulfhydrat*  $C_9H_{11}SH$ , nach Otto's Methode (1) dargestellt, krystallisirt in rectangulären, bei  $85^{\circ}$  schmelzenden Blättchen. Es giebt mit Bleiacetat einen gelben, mit Silbernitrat einen rothgelben Niederschlag, die beide in Wasser und Alkohol unlöslich sind. Die Quecksilberverbindung  $(C_9H_{11}S)_2Hg$ , durch Quecksilberchlorid erhalten, krystallisirt aus heißem Alkohol in feinen Nadeln. — *Pseudocumoldisulfid*  $(C_9H_{11})_2S_2$ , durch Erhitzen der Sulfinsäure und des Sulfhydrats auf  $140^{\circ}$  dargestellt, schmilzt bei  $115^{\circ}$ .

Nach E. Paternò (2) krystallisirt das *cymolsulfos. Natrium* nicht, wie O. Jacobsen (3) fand, mit 5 Mol., sondern mit 3 Mol. Wasser.

W. Städel (4) veröffentlicht nochmals das bereits früher (5) über *Benzophenondisulfosäure* Angegebene.

P. T. Clève (6) fand, daß bei Einwirkung von *Salpetersäure* auf  $\beta$ -*Naphtalinsulfosäure* (7) mehrere Säuren entstehen, von denen man eine rein erhalten kann, wenn man die löslichen Baryum- resp. Kaliumsalze in Chloride überführt und diese mit Schwefelkohlenstoff auszieht. Das rückbleibende *Chlorid* krystallisirt aus Eisessig in großen, bei  $169^{\circ}$  schmelzenden Prismen. Die entsprechende  $\delta$ -*Nitronaphtalinsulfosäure* besteht aus braunen, sehr löslichen Krystallen; das *Kaliumsalz* bildet braune, leicht lösliche Nadeln, das *Ammoniumsalz* braune große Tafeln, das wasserfrei krystallisirende *Silbersalz* braune, in heißem Wasser ziemlich lösliche Nadeln. Das *Baryum*- und das *Bleisalz* besitzen

(1) JB. f. 1877, 872. — (2) Gazz. chim. ital. 8, 291; Ber. 1878, 2080 (Corresp.). — (3) Dieser Bericht S. 888. — (4) Ann. Chem. 1884, 314. — (5) JB. f. 1872, 607. — (6) Bull. soc. chim. [2] 28, 414. — (7) JB. f. 1876, 644.

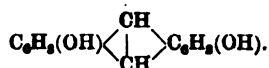
die Formeln  $(C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$  u.  $(C_{10}H_6 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Pb + H_2O$ . Die braunen abgeplatteten Tafeln des *Aethylesters* schmelzen bei  $103^\circ$ ; das *Amid* besteht aus braunen Prismen vom Schmelzpunkt  $216^\circ$ . —  $\delta$ -*Amidonaphtalinsulfosäure* bildet silberglänzende Schuppen. —  $\delta$ -*Dichlornaphtalin*, aus dem Sulfochlorid durch Phosphorchlorid erhalten, krystallisirt in kleinen weißen, bei  $61,5^\circ$  schmelzenden Nadeln, welche in Alkohol sich leicht lösen.

Um die dem *Anthrarufin* (1) entsprechende *Anthracendisulfosäure* zu erhalten, erhitzen C. Liebermann und K. Böck (2) 100 g Anthracen mit 300 g concentrirter Schwefelsäure auf sehr gelinde erhitztem Wasserbade, bis ungefähr 20 bis 30 g Anthracen in Lösung gegangen sind. Hierbei bilden sich mehrere Sulfosäuren; aber nur das *Bleisalz*  $C_{14}H_8(SO_3)_2Pb$  (bei  $170^\circ$  getrocknet) der in Rede stehenden Sulfosäure scheidet sich aus der stark eingeeengten Lösung in Form eines schwer löslichen gelben Niederschlages aus. Das entsprechende *Natriumsalz*  $C_{14}H_8(SO_3Na)_2 + xH_2O$  besteht aus silberglänzenden, mehr oder weniger gelb gefärbten Blättchen, die sich in Wasser leicht lösen; namentlich in verdünnter Lösung fluorescirt das Salz stark blau. *Anthracendisulfos. Baryum* krystallisirt mit 4 Mol. Wasser und bildet weiße, perlmutterglänzende Blättchen. Die *freie Säure* selbst wird in leicht löslichen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Flocken erhalten. — *Dioxyanthracen*, aus dem Natronsalze dargestellt, wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder besser durch Lösen in Alkohol und Ausfällen aus dieser Lösung durch Wasser gereinigt. In alkalischer Lösung oxydirt es sich sehr leicht, die Schmelze muß deshalb schnell mit Salzsäure neutralisirt werden. Es bildet hellgelbe, in Alkohol leicht lösliche Nadeln; die alkoholischen Lösungen fluoresciren blau, die alkalischen sind gelb gefärbt, die schmutzig rothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen grün. In hoher Temperatur zersetzt sich Dioxyanthracen ohne zu sublimiren oder zu schmelzen; von Salpeter-

(1) Dieser Bericht S. 608. — (2) Ber. 1878, 1618.



säure und von Chromsäure wird es heftig angegriffen und zwar ohne daß Phtalsäure entsteht; deshalb geben ihm Liebermann und Böck die folgende Constitutionsformel :



Seine *Dibenzoyl*verbindung, hellgelbe Nadeln bildend, schmilzt bei 263°, die *Diacetyl*verbindung bei 196 bis 198°. Letztere besteht aus farblosen Blättchen und wurde durch Erhitzen von Dioxyanthracen, Essigsäureanhydrid und essigs. Natron erhalten. Durch Chromsäure wird sie in *Diacetyldioxyanthracen* übergeführt, welches Anthrachinon ähnliche Nadeln bildet, bei 244° schmilzt und in concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe sich löst. Das aus ihm dargestellte *Anthrarufin* und die Acetylverbindung selbst sind identisch mit den von Schunk und Römer beschriebenen Substanzen (1); auch deren Angaben über *Oxyanthrarufin* wurden durch Liebermann und Böck bestätigt, nur besitzt nach Diesen die alkalische Lösung eher eine purpurne als eine indigblaue Färbung. Beizen färbt Oxyanthrarufin alizarinähnlich. — Soll auch die dem *Chrysazin* (2) entsprechende Sulfosäure erhalten werden, so erwärmt man obige Mischung aufkochendem Wasserbade, bis die Hälfte des Anthracens sich löst. Das entsprechende Bleisalz ist noch schwerer löslich wie dasjenige der Anthrarufinreihe; beide Reihen sind am charakteristischsten durch die Natronsalze der Disulfosäuren unterschieden. Das zum Chrysazin gehörige besteht aus in Soda-lösung schwerlöslichen, langgestreckten, citronengelben Blättern. Die entsprechenden Salze von *Blei*, *Baryum*, *Calcium* und *Zink* bestehen aus Nadeln, die Salze der Anthrarufinreihe aus Blättchen, welche sich leichter lösen wie jene. — Nach Linke's Vorschrift konnte *Anthracenmonosulfosäure* (3) nicht dargestellt werden; es wurden fast nur Disulfosäuren erhalten.

(1) Dieser Bericht S. 608. — (2) Dieser Bericht S. 610. — (3) JB. f. 1875, 652.

Nach H. Beckurts und R. Otto (1) lassen sich *aromatische Sulfone* in sehr glatter Reaction erhalten durch Einwirkung von *Aluminiumchlorid* auf ein Gemenge von *Sulfostäurechlorid* und *Kohlenwasserstoff*. Auf diese Weise wurden *Sulfobenzid* und *Sulfotoluid* erhalten (2) und ferner *Phenyltolylsulfon*. Außerdem wurden folgende neue Sulfone dargestellt. *Monochlorsulfobenzid*  $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \end{smallmatrix} \right\} \text{SO}_2$  schmilzt bei 93°, ist bei höherer Temperatur flüchtig und löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem Weingeist. — *Phenylxylsulfon*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ , aus Metaxylol und Sulfobenzolchlorür erhalten, bildet gelblichweiße, bei 80° schmelzende und unzersezt destillirbare Nadeln, die sich in Aether und Weingeist leicht, nicht in Wasser lösen. — *Brombenzol* und *Benzolsulfonchlorid*, *Nitrobenzol* und *Benzolsulfonchlorid* wirkten nicht aufeinander; aus *p-Toluolsulfonchlorür* und *m-Xylol*, *m-Xylolsulfonchlorür* und *Metaxylol*, *Naphtalin* und *Benzolsulfonchlorür* wurden krystallisirende Sulfone nicht erhalten; auch die Einwirkung von *m-Benzoldisulfonchlorür* auf Benzol gab nur harzige Substanzen.

A. Michael und A. Adair (3) setzten Ihre Arbeiten (4) über *aromatische Sulfone* fort und folgern aus denselben, daß der *Schwefel vier- oder sechswerthig* sei, wenn man dessen Zweiwerthigkeit nicht durch Annahme einer „Umlagerung“ retten will. *Phenyltolylsulfon* wurde aus *p-Toluolsulfonsäure*, *Benzol* und *Phosphorsäureanhydrid*, oder auf gleiche Weise aus *Benzolsulfonsäure* und *Toluol* erhalten. Das Reactionsproduct erschöpft man successive mit Wasser und Aether und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Die so anschliessenden Krystalle werden in essigs. Lösung durch Kaliumpermanganat von färbenden Verunreinigungen befreit. Das Sulfon bildet glänzend weiße rhomboëdrische Tafeln oder, aus Wasser krystallisirt,

(1) Ber. 1878, 472, 2066. — (2) JB. f. 1870, 582; f. 1877, 559. —

(3) Ber. 1878, 116. — (4) JB. f. 1877, 559, 818.

feine Prismen vom Schmelzpunkt 124,5, von denen sich 1,62 Thl. bei 20° in 100 Thl. absoluten Alkohols lösen. Ortho- und Metaverbindungen entstehen neben der Paraverbindung nicht. — In essigs. oder besser in wässriger Lösung wird das Sulfon durch Kaliumpermanganat in *p*-Sulfobenzidcarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$  übergeführt, welche aus Alkohol in kleinen, über 300° schmelzenden Prismen krystallisirt, in Wasser, Benzol, Eisessig wenig, leicht in Nitrobenzol löslich ist und welche ein sehr lichtempfindliches, flockiges Silbersalz  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Ag}$  liefert. Das Blei- und Kupfersalz sind flockige Niederschläge. — Durch Oxydation von Sulfotoluid (1)  $\text{SO}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \end{smallmatrix}\right.$  (aus Paratoluolsulfonsäure und Toluol erhalten) bildet sich Sulfobenzid-dicarbonssäure  $\text{SO}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}\right.$ , welche der Monocarbonssäure sehr ähnlich ist und wie diese erst über 300° schmilzt. — Durch nascirenden Wasserstoff sowohl wie durch Jodwasserstoff und Phosphor wird Paratolylphenylsulfon reducirt.

C. Pauly und R. Otto (2) machen weitere Mittheilungen (3) über aromatische Disulfoxyde. Toluoldisulfoxyd und Toluol-zinkmercaptan reagiren ganz wie die Benzolverbindungen aufeinander; Benzolsulfinsäure zersetzt sich, auch in Sauerstoff freier trockener Umgebung, zu Benzoldisulfoxyd und Benzolsulfonsäure. — Beim Erwärmen ihrer gemischten alkoholischen Lösung geben Benzolsulphydrat (1 Mol.) und Benzoldisulfoxyd (etwas mehr wie 1 Mol.) ganz glatt Benzoldisulfid und Benzolsulfinsäure; erhitzt man jene Substanzen im selben Verhältniß direct miteinander, so bilden sich Disulfid, Sulfonsäure und Zersetzungsproducte der Sulfinsäure. — Durch Kaliumpermanganat wird Benzoldisulfoxyd in benzolsulfons. Kalium übergeführt. — Aus Benzol-zinkmercaptid und Benzolsulfonchlorid entsteht nicht das Disulfoxyd, sondern es bilden sich das Disulfid, Sulfonsäure und Sulfinsäure. — Benzolsulfonsäurephenyläther und Phosphorpen-

(1) JB. f. 1877, 559. — (2) Ber. 1878, 2070. — (3) JB. f. 1877, 619.

sulfid reagiren erst über  $170^{\circ}$  unter vollständiger Zersetzung aufeinander. Der Aether wurde aus Sulfonchlorid und Phenolnatrium erhalten; die entsprechende *Toluolverbindung* zeichnet sich durch große Krystallisationsfähigkeit aus.

Erhitzt man nach R. Otto und A. Knoll (1) *Monochlorschwefelsäure* mit *Sulfobenzid* auf  $120^{\circ}$ , so entsteht eine zähe gelbliche Masse, die sich, mit Ausnahme einer geringen Menge Benzolsulfonchlorür, in Wasser zu Sulfobenzidsulfonsäure  $C_6H_5SO_2C_6H_4SO_2OH$  auflöst. Das *Natrium-* und *Baryumsalz* dieser Säure krystallisiren und besitzen die normale Zusammensetzung.

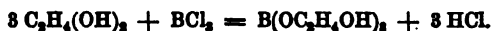
J. Ann a h e i m (2) stellte *Tetranitroxysulfobenzid*  $(C_6H_3(NO_2)_2OH)_2SO_2$  dar, indem Er *Dinitroxysulfobenzid* (1 Thl.) (3) mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 (3 Thl.) oder mit rother rauchender Salpetersäure 10 bis 15 Minuten auf  $70$  bis  $80^{\circ}$  erwärmte. Die auf Zusatz von Wasser sich ausscheidende Masse wurde in das schwer lösliche Kaliumsalz übergeführt, dieses durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und dann mit Salzsäure zersetzt. Die nochmals aus Alkohol umkrystallisirte Tetranitroverbindung bildet strohgelbe, sehr bitter schmeckende Nadeln, welche bei  $253^{\circ}$  schmelzen, bei höherer Temperatur verpuffen und in den meisten indifferenten Lösungsmitteln schwer löslich sind. Von reinem kaltem Wasser werden sie reichlicher aufgenommen; ein Zusatz von Salzsäure vermindert die Löslichkeit. Die Tetranitroverbindung zersetzt Carbonate. — Das *Kaliumsalz*  $[C_6H_3(NO_2)_2OK]_2SO_2$  besteht aus mikroskopischen röthlichgelben Krystallen; in Wasser sind dieselben schwer löslich, beim Erhitzen verpuffen sie. Die analog zusammengesetzte *Natriumverbindung* ist leicht löslich; unter nicht angegebenen Umständen wird ein wasserhaltiges Salz in großen octaëdrischen Krystallen erhalten, welche sehr schnell verwittern. — Mit 2 Mol. Essigsäure verbindet sich Tetranitroxysulfobenzid zu einer aus Eisessig in gelben Nadeln krystallisirenden Substanz. —

(1) Ber. 1878, 2075. — (2) Ber. 1878, 1668. — (3) JB. f. 1876, 656.

Durch Zinn und Salzsäure wird die Tetranitroverbindung leicht in die entsprechende Amidoverbindung verwandelt.

#### Organometallverbindungen.

C. Counciler (1) erhielt *Triäthylenmonoborsäureäther*, indem Er *Aethylenalkohol* mit einem Ueberschufs von *Borchlorid*, anfangs gasförmig, dann flüssigem, behandelte :



Aus Chloroform wird der Aether als feste, gelbliche, aus mikrokrySTALLINISCHEN Blättchen bestehende Masse erhalten, welche in Aether sich fast nicht löst, gegen  $161,7^\circ$  schmilzt und die von feuchter Luft zersetzt wird. — *Isopropylborat*, aus dem Alkohol und Anhydrid durch Erhitzen auf  $120^\circ$  erhalten, ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei  $140^\circ$  siedet. Destillirt man das Einwirkungsproduct von *Borsäureanhydrid* auf käuflichen *Caprylalkohol*, so geht *Methylhexylketon* über. — *Boroxychlorid*  $\text{BOCl}_2$  wird als Nebenproduct bei der Darstellung von Bortrichlorid erhalten; es ist eine gelbgrüne Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen wie folgt spaltet:  $3 \text{BOCl}_2 = \text{B}_2\text{O}_3 + \text{BCl}_3 + 3 \text{Cl}_2$  und sich mit Wasser zu Borsäure, Salzsäure und Chlor umsetzt.

B. Aronheim (2) liefs zur Darstellung von *Zinnphenylverbindungen* *Quecksilberdiphenyl* (3) und *Zinnchlorid* in siedendem Ligoïn auf einander einwirken; nach 12 Stunden wurde die filtrirte Lösung im Paraffinbade destillirt, dessen Temperatur 150 bis  $160^\circ$  nicht überstieg. Der hierbei bleibende Rückstand wurde in kalt gehaltenes Wasser gegossen; Ligoïn scheidet sich ab, während Zinnchlorid, Salzsäure und Zinnphenylchlorid in Lösung gehen. Beim Erwärmen dieser Lösung fällt ölförmiges

(1) Ber. 1878, 1106. — (2) Ann. Chem. 1884, 145; im Auss. Ber. 1878, 2285. — (3) Zu dessen *Darstellung* empfiehlt Aronheim 2,7procentiges Natriumamalgam zu verwenden.

Zinndiphenylchlorid aus; aus der von ihm abgegossenen Flüssigkeit sondern bei weiterem Erwärmen sich klebrige, pulverförmige Substanzen ab, die nach je zweistündigem Erhitzen auf besondere Filter gebracht werden. Die erste Portion (Schmelzpunkt  $175^{\circ}$ ) besteht aus *Zinndiphenylchlorid* und dem entsprechenden Hydroxylchlorid, die zweite (Schmelzpunkt  $175$  bis  $187^{\circ}$ ) aus fast reinem Hydroxylchlorid, die dritte aus unschmelzbarem Gemenge von Oxychlorid, *Zinndiphenyloxyd* und Zinnoxid. Durch Waschen mit Alkohol und längere Suspension in Wasser wird die zweite Portion in vollständig reines *Zinnphenylhydroxylchlorid*  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ClOH}$  vom Schmelzpunkt  $187^{\circ}$  verwandelt. — *Zinndiphenylchlorid*  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  besteht aus farblosen triklinen Prismen, welche Arzruni gemessen hat [ $\alpha = 62^{\circ}47'$ ,  $\beta = 76^{\circ}48'$ ,  $\gamma = 94^{\circ}3'$ ;  $a:b:c = 0,5877:1:1,0666$ ; beobachtete Formen:  $(100) \infty \bar{P} \infty$ ;  $(010) \infty \bar{P} \infty$ ;  $(001) 0 P$ ;  $(01\bar{1}) = \bar{P}, \infty$ ;  $(100) \infty P, '$ ;  $(140) \infty P, '4^{\circ}$ ; gemessen  $(100):(010) = 87^{\circ}45'$ ;  $(100):(011) = 77^{\circ}14'$ ;  $(010):(001) = 62^{\circ}55'$ ;  $(110):(100) = 32^{\circ}7'$ ;  $(01\bar{1}):010 = 56^{\circ}40'$ ]. Das Chlorid destillirt unter theilweiser Zersetzung bei  $333$  bis  $337^{\circ}$ ; das ölige Destillat erstarrt erst nach Wochen. Zinndiphenylchlorid löst sich leicht in Aether, Alkohol und Ligroïn, schwerer und unter partieller Zersetzung in Wasser. Am besten krystallisirt es aus Ligroïn; die Prismen verwittern an einigen Flächen sehr leicht. Durch Feuchtigkeit wird das Chlorid in das Hydroxylchlorid, durch Alkalien in das Oxyd verwandelt; Jodwasserstoff und Bromwasserstoff führen das Chlorid in *Zinndiphenylchlorojodid* resp. *Chlorobromid* über, Natriumamalgam wirkt auf das in Aether gelöste Chlorid unter Bildung von *Zinntriphenylchlorid*  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$  (Schmelzpunkt  $106^{\circ}$ ) ein. Concentrirte Säuren spalten das Chlorid in Benzol und anorganische Zinnsalze resp. Zinnsäure. — *Zinndiphenylhydroxylchlorid*  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ClOH}$  ist ein amorphes, in den üblichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Durch concentrirte Salzsäure, Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure wird es in die entsprechenden Halogenverbindungen verwandelt; concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure wirken zersetzend darauf ein; Schwefelwasserstoff dagegen ist ohne Wirkung. — *Zinndiphenyl-*

*oxyd*  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$  ist dem Hydroxylchlorid sehr ähnlich; durch Halogenwasserstoffe wird es in die entsprechenden Halogenverbindungen übergeführt. — Das unbeständige *Zinndiphenyljodid* zerfällt sofort in Zinnjodid und Benzol. — *Zinndiphenylchlorobromid*  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ClBr}$ , aus dem Hydroxylchlorid durch Bromwasserstoff erhalten, erstarrt nach längerer Zeit plötzlich zu einer steinharten Krystallmasse, die aus Pinakoiden mit anscheinend rhombischer Endfläche besteht; es ähnelt dem Chlorid und schmilzt bei  $39^\circ$ ; sein Geruch ist wie der des Chlorids penetrant süßlich; mit Wasser zerfällt das Chlorobromid zu einem weißen Pulver. — *Zinndiphenylchlorojodid* ist sehr leicht durch Wasser zersetzlich, trocken dagegen ist es recht beständig; aus seiner braunen ätherischen Lösung krystallisirt es in gelben Krystallen, welche an der Luft vollkommen weiß werden; diese monosymmetrischen Krystalle schmelzen bei  $69^\circ$ . Am bequemsten läßt sich das Chlorojodid erhalten durch Leiten trocknen Jodwasserstoffs über das krystallisirte Dichlorid. Die Ausbeute ist allerdings eine schlechte; als Nebenproduct bildet sich ein dickliches Oel. Auf gleiche Weise kann auch das *Chlorobromid* dargestellt werden. — *Zinndiphenylbromid*  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ , aus dem Oxyd in gelinder Wärme erhalten, besteht anfangs aus einem farblosen Oele, welches beim Zusammenbringen mit einem Bromchloridkrystall erstarrt; sein Schmelzpunkt liegt bei  $38^\circ$ . — Bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Zinndiphenyloxyd bilden sich Benzol und Zinnjodid. — *Zinndiphenyldiäthyl-oxyd*  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  wird aus dem Dichlorid durch Natriumamalgam dargestellt; man nimmt die Operation in alkoholisch-ätherischer Lösung vor; aus der Lösung setzen sich würfelförmige Krystalle der neuen Verbindung ab, die bei  $124^\circ$  schmelzen und von Wasser unter Bildung von Zinndiphenyloxyd zer setzt werden. — *Zinntriphenylchlorid* (siehe oben) besteht aus großen weißen Krystallen, die nach öfterem Umkrystallisiren bei  $106^\circ$  schmelzen; seine Bildung erfolgt nur, wenn das zur Reduction des Dichlorids verwandte Amalgam eine gewisse Menge Feuchtigkeit enthält. Es entsteht auch, wenn über geschmolzenes Dichlorid Ammoniak geleitet wird. Dem steinharten

Reactionsproducte entzieht. Alkohol das Monochlorid und Salmiak. Als Nebenproduct entsteht auch noch eine schwer lösliche weiße Zinnverbindung, aus der durch Wasser das Hydrat  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OHCl}$  erhalten wird; vielleicht besteht diese Substanz aus  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ClNH}_2$ . — *Zinntriphenyloxyd* bildet auch mit sauerstoffhaltigen Säuren Salze und giebt mit Kalihydrat das Hydrat  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , welches bei 117 bis 118° schmilzt und bei 120° ein Molekül Wasser verliert.

#### Organische Phosphor- und Arsenverbindungen.

Nach H. Götter und A. Michaelis (1) wirken *Wasser* und *Phosphenylchlorid* oder *phosphenylige Säure* und *Phosphenylchlorid* unter Bildung von Phosphenylsäure, *Diphenylphosphinsäure*, *Phenylphosphorwasserstoff*  $\text{P}_4\text{HC}_6\text{H}_5$  und von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}_4\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_2$  auf einander ein. Die Säuren bilden sich wahrscheinlich erst bei Behandlung der Reactionsproducte mit Wasser. — Götter und Michaelis ließen zu 100° warmem Phosphenylchlorid Wasser allmählich zufließen und beendeten die anfangs sehr lebhaft Reaction durch Erwärmen der Masse bis gegen 260°. Zuerst bilden sich zwei Schichten, die sich jedoch bei höherer Temperatur unter Salzsäureentwicklung vereinigen. Die erkaltete, sehr harte, gelbgefärbte Masse wird successive mit Wasser, Alkohol und mit Schwefelkohlenstoff behandelt. In der ersten Lösung finden sich Phosphenylsäure und phosphenylige Säure, der alkoholische Auszug enthält *Diphenylphosphinsäure*; die Ausbeute an dieser Verbindung ist eine so gute (30 Proc. des angewandten Chlorids), daß diese Methode sich zur Darstellung von Diphenylphosphinsäure eignet. Aus dem Schwefelkohlenstoff setzen sich zuerst gelbe Flocken des phenyirten Phosphorwasserstoffs ab; die andere, sehr leicht lösliche

(1) Ber. 1878, 885.



Verbindung ist in der Mutterlauge enthalten. Beide neue Substanzen werden mit Alkohol ausgekocht und durch Lösen in Schwefelkohlenstoff gereinigt. — *Phenylphosphorwasserstoff*  $C_6H_5P_4H$  ist ein dunkelgelbes amorphes Pulver von schwachem, an Phenylphosphin erinnerndem Geruch; er ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, wird durch verdünntes Chlor in Salzsäure, Phosphorchlortür und Phosphenylchlorid respective Phosphorchlorid und Phosphenyltetrachlorid, durch Salpetersäure in Phosphorsäure und Phosphenylsäure verwandelt. In größerer Menge bildet sich dieser Phosphorwasserstoff beim Stehen von Phosphenylchlorid an feuchter Luft. — Die Substanz  $C_6H_5P_4H + C_6H_5PO_2$  besteht aus drusenförmig gruppirten Nadeln, die in Alkohol, Aether und Wasser sich nicht lösen und welche durch verdünntes Chlor in Phosphenyloxychlorid, Phosphorchlortür und Salzsäure, durch Salpetersäure in Phosphenylsäure und Phosphorsäure übergeführt werden. In reinem Chlorgas entzündet sich die Verbindung unter Abscheidung von Kohle. — *Diphenylphosphinsäure* krystallisirt wahrscheinlich triklin; bei  $230^\circ$  geht sie in das *Anhydrid*  $[(C_6H_5)_2PO]_2O$  über. Ihr *Calciumsalz*  $[(C_6H_5)_2PO]_2Ca + 3H_2O$  krystallisirt triklin und löst sich in heißem Wasser schwerer als in kaltem. Der *Aethylester* bildet bei  $168^\circ$  schmelzende Nadeln. Durch Erhitzen mit Natronkalk geht die Säure in Benzol und Phosphorsäure über.

Nach W. Kelbe (1) ist *Naphtylphosphorchlorid* nicht unzersetzt destillirbar. Durch Wasser wird es in *naphtylphosphorige Säure*  $C_{10}H_7PO_2H_2$  verwandelt; diese reinigt man durch Lösen in Natriumcarbonat, Ausfällen mit Salzsäure aus dieser Lösung und Umkrystallisiren aus heißem Wasser. Hierbei bleibt *Dinaphtylphosphinsäure* ungelöst zurück. *Naphtylphosphorige Säure* krystallisirt in kleinen, zu Warzen vereinigten Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in salzsäurehaltigem fast gar nicht löslich sind und die bei  $125$  bis  $126^\circ$

(1) Ber. 1878, 1499.

schmelzen. In Alkohol löst sich diese Säure leicht, in Aether löst sie sich nicht. In Wasser schmilzt sie bereits unter  $100^{\circ}$ ; ihre Lösung reducirt Silbersolution. — *Dinaphtylphosphinsäure*  $(C_{10}H_7)_2PO_2H$  krystallisirt aus Alkohol in warzenförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt  $202$  bis  $204^{\circ}$ . — *Diäthylnaphtylphosphin*  $(C_{10}H_7)(C_2H_5)_2P$  entsteht, wenn man zu rohem, mit Benzol verdünntem Naphtylphosphorchlorid unter Abkühlung Zinkäthyl, welches gleichfalls mit Benzol verdünnt ist, allmählich zufließen läßt. Der nach dem Abdestilliren des Benzols bleibende Rückstand wird mit Salzsäure gekocht, die Lösung filtrirt und dann mit Natronlauge in geringem Ueberschusse versetzt. Durch Aether wird nun das neue Phosphin extrahirt; der Aetherauszug wird mit Chlorcalcium behandelt und dann der Aether, schließlic im Kohlensäurestrom, abdestillirt. Das rückbleibende Diäthylnaphtylphosphin ist ein gelbes, widerlich riechendes Oel, welches über  $360^{\circ}$  unter theilweiser Zersetzung siedet. Mit trockenem Chlorwasserstoff geht es eine feste und eine flüssige Verbindung ein; durch Sauerstoff und durch Schwefel wird es erst bei höherer Temperatur unter Bildung syrupöser Substanzen angegriffen. Mit Jodäthyl vereinigt es sich zu *Triäthylnaphtylphosphoniumjodid*  $P(C_{10}H_7)(C_2H_5)_3J$ , welches aus Wasser in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt  $209^{\circ}$  krystallisirt. — *Arsenchlorid* nimmt große Quantitäten von *Quecksilberdinaphtyl* auf und erwärmt sich damit plötzlich unter Abscheidung von Quecksilberchlorid. Die Reaction wird durch Erhitzen des Gemenges zu Ende geführt; das Reactionsproduct verdünnt man mit Benzol, filtrirt und destillirt es und behandelt den Rückstand erst mit Chlor, dann mit Wasser. Beim Erkalten der wässerigen Lösung scheiden sich farblose Nadeln von Naphtylarsinsäure  $AsO_3(C_{10}H_7)_2H_2$  ab, welche bei  $197^{\circ}$  schmelzen.

W. La Coste und A. Michaelis (1) behandelten *Arsenchlorür* (1 l) und *Benzol* ( $\frac{1}{2}$  l) längere Zeit (40 Stunden) im Phosphenylapparat und erhielten beim Fractioniren des resul-

(1) Ber. 1878, 1888.

tirenden Productes unter anderem einen bei 240 bis 260° siedenden Antheil, der partiell zu einer blätterigen Masse erstarrte und aus Diphenyl und *Monophenylarsenchlorür* bestand. Da letzteres sich nicht reinigen liefs, wurde es durch Wasser und Chlor in *Monophenylarsinsäure*  $C_6H_5AsO_3H_2$  verwandelt (1). Diese krystallisirt in Nadeln, die bei 158° unter Anhydridbildung erweichen; bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich die Säure unter Abscheidung von Arsen und Kohle. Durch Chromsäuremischung wird diese Substanz selbst bei längerem Kochen nicht angegriffen; durch Zink wird dieselbe weder in alkalischer noch in saurer Lösung reducirt. Die *Salze* der Alkalien und alkalischen Erden besitzen die Zusammensetzung  $C_6H_5AsO_3HM'$  oder  $(C_6H_5AsO_3H)_2O_2M''$ ; nur die schweren Metalle geben mit dieser Arsensäure normale Salze. Von den Salzen der Alkalien krystallisirt nur das *Ammoniumsalz*, dasselbe verwittert und verliert Ammoniak sehr schnell. Das *Calciumsalz* krystallisirt in schwer löslichen perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen; das *Baryumsalz* löst sich in kaltem Wasser leichter wie in warmem; wie das Calciumsalz ist es wasserfrei. Die Salze der schweren Metalle bestehen aus amorphen Niederschlägen. — *Monophenyltriäthylarsoniumjodid* (2) wurde durch Erhitzen von Monophenyl-diäthylarsen mit Jodäthyl im geschlossenen Rohre erhalten. Es schmilzt bei 112 bis 113° und spaltet sich bei höherer Temperatur. Das *Chloroplatinat* besteht aus goldgelben Krystallblättchen; das *Chlorid*, zweckmäfsig aus dem Oxydhydrat dargestellt, besteht aus einer krystallinischen Masse. — *Monophenyldiäthylarsen* wurde aus Monophenylarsenchlorür und Zinkäthyl erhalten; nach dem Abdestilliren des Benzols, mit dem beide Substanzen verdünnt waren, scheidet sich auf Zusatz von Kalihydrat die neue Verbindung als Oel ab. —  $As(C_6H_5)_2Cl$ , *Diphenylarsenchlorür*, bildet sich neben Monophenylarsenchlorür; am zweckmäfsigsten wird es aus Quecksilberdiphenyl und Monophenylarsenchlorür (2 bis 3 Thl.) durch Erhitzen am Rückfluskühler

(1) JB. f. 1876, 800. — (2) JB. f. 1877, 874.

auf  $270^{\circ}$  erhalten. Hierbei entstehen Quecksilbermonophenylchlorid, Quecksilberchlorid und in geringer Menge *Triphenylarsin*. Die Menge des letzteren ist eine grössere, wenn die Reaction unterhalb  $254^{\circ}$  verläuft. *Diphenylarsenchlorid* ist ein schwach riechendes Oel, siedet im Kohlensäurestrom bei  $333^{\circ}$  ohne Zersetzung und besitzt bei  $15^{\circ}$  das spec. Gewicht 1,42231. Mit Chlor verbindet es sich zu *Diphenylarsenetrichlorid*  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_3$ , welches aus Benzol in grossen Tafeln krystallisirt. *Diphenylarsenchlorodibromid* besteht aus einer zähen fleischrothen Masse, die sich beim Umkrystallisiren aus Benzol zersetzt. *Diphenylarsenoxyd*  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{O}$  krystallisirt aus Aether in warzenförmigen Krystallen, die bei  $91$  bis  $92^{\circ}$  schmelzen. — *Diphenylarsenbromür*, ein gelbes Oel, siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $356^{\circ}$ . *Diphenylarsenoxychlorid*  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]_2\text{O}$ , aus dem Oxyd und Chlor erhalten, ist ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt  $117^{\circ}$ . Mit Wasser setzt es sich zu *Diphenylarsensäure* um; dieselbe ist eine schwache Säure, deren *Ammoniumsalz* beim Stehen über Schwefelsäure alles Ammoniak verliert. Ihre *Alkalisalze* und Salze der *Erden* sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das *Bleisalz* bildet kleine seideglänzende Nadeln. — *Diphenyldiäthylarsin*  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{As}$  ist ein farbloses, obstartig riechendes, bei  $305^{\circ}$  siedendes Oel. Sein *Chlorid* krystallisirt aus Benzol in langen Nadeln und zersetzt sich mit Wasser. *Diphenyldiäthylarsoniumjodid*  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{JAs}$  besteht aus farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln, die bei  $184^{\circ}$  schmelzen und in Alkohol sich leicht lösen. Das *Chlorid* krystallisirt nicht, das *Chloroplatinat* in goldgelben Blättchen.

Dieselben (1) stellten *Triphenylarsin* dar durch *Erhitzen* von *Monophenylarsenoxyd* auf  $180$  bis  $200^{\circ}$ :



Durch Destillation und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt bildet *Triphenylarsin* dünne zerbrechliche rhombische Tafeln, die bei  $58$  bis  $59^{\circ}$  schmelzen; die Verbindung siedet im Kohlen-

(1) Ber. 1878, 1887.

säurestrom über  $360^{\circ}$ . In Chlor- und Jodwasserstoffsäure ist sie unlöslich, in Aether und Benzol löst sie sich sehr leicht. Mit Jodäthyl vereinigt sie sich bei  $100^{\circ}$  nicht. — *Triphenylarsendichlorid*  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  krystallisirt in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt  $171^{\circ}$ ; bei  $280^{\circ}$  im geschlossenen Rohr spaltet es sich in Chlorbenzol und *Diphenylarsenchlorür*. *Triphenylarsenoxydhydrat* besteht aus Nadeln oder Tafeln, die bei  $108^{\circ}$  schmelzen und bei 105 bis  $110^{\circ}$  in das *Oxyd* (Schmelzpunkt  $189^{\circ}$ ) übergehen. — Die *Verbindung*  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HgCl}_2$  ist in Alkohol schwer, in Wasser fast nicht löslich; beim Kochen mit wässriger Kalilauge verwandelt sie sich in Triphenylarsenhydroxyd unter Abscheidung von Quecksilber; kaltes alkoholisches Kalihydrat und Schwefelwasserstoff zerlegen die Verbindung in ihre Componenten.

Nach Denselben (1) besteht *o-Monotolyarsenchlorür*  $\text{AsCl}_2\text{C}_7\text{H}_7$  aus einer farblosen Flüssigkeit, die im Kohlensäurestrom unzersetzt bei 264 bis  $265^{\circ}$  siedet. *o-Monotolyarsentetrachlorid*  $\text{AsCl}_4\text{C}_7\text{H}_7$  ist eine gelbe Flüssigkeit von Honigconsistenz. — *p-Monotolyarsenchlorür* schmilzt bei  $31^{\circ}$  und siedet im Kohlensäurestrom bei  $267^{\circ}$ . Das entsprechende *Tetrachlorid* erstarrt bei schwacher Abkühlung vollständig. Aus den Chlorüren werden durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung die *Monotolyarsenoxyde* erhalten; die anfangs harzartigen Massen werden nach dem Auswaschen in Alkohol aufgenommen; die Lösung verdampft und den Rückstand extrahirt man mit Aether; die Oxyde bleiben als weisse, bei vorsichtigem Erhitzen schmelzende Pulver zurück. Die Orthoverbindung erweicht bei 145 bis  $146^{\circ}$ , die Paraverbindung bei  $156^{\circ}$ , bei höherer Temperatur bildet sich arsenige Säure; aus der Paraverbindung entsteht dabei ein *p-Tritolyarsin*, welches aus Aether in feinen, bei 129 bis  $130^{\circ}$  schmelzenden Blättchen krystallisirt. — Die *Monotolyarsensäuren* sind in heissem, vorzüglich in salzsäurehaltigem Wasser und in Alkohol leicht löslich; die verfilzten Nadeln der

(1) Ber. 1878, 1888.

*o-Säure* schmelzen bei 159 bis 160° vollständig; das *o-Silbersalz*  $C_7H_7AsO_3Ag_2$  besteht aus einem amorphen Niederschlag. — Die *p-Säure* krystallisirt in langen Nadeln, die erst über 300° sich unter Bräunung zersetzen. Das beim Kochen mit Alkohol krystallinisch werdende Silbersalz besitzt die normale Zusammensetzung. — *o-Quecksilberditolyl* schmilzt bei 107°, *p-Quecksilberditolyl* bei 235°; sie lassen sich durch Benzol von einander trennen.

---

#### Alkaloide.

How (1) charakterisirt das Verhalten einiger *Alkaloide* und anderer Substanzen gegen *Schwefelsäure* und *Eisenchlorid*, einzeln oder gleichzeitig zugesetzt.

Von A. Meyer (2) sind die *Absorptionsspectra* der Lösungen von *Brucin*, *Morphin*, *Strychnin*, *Veratrin* und *Santonin* beschrieben und graphisch dargestellt worden.

A. W. Blyth (3) beschreibt einen Apparat zur Bestimmung der Temperatur, bei der ein sublimationsfähiger Körper sich zu verflüchtigen beginnt und hat mit demselben den Schmelz- und den Verflüchtigungspunkt einiger Alkaloide sowie anderer Körper bestimmt.

Ch. T. Kingzett (4) bespricht die Arbeit von Schmiedeberg und Harnack (5) über das *Muscarin* und äußert theoretische Bedenken gegen die von jenen gebrachten Mittheilungen.

F. G. Greene (6) hat an Stelle der von Stenhouse (7) empfohlenen Methode, das *Caffein* in der *Guarana* zu bestimmen, folgendes Verfahren, das auch zur Darstellung des Alkaloids vortheilhaft verwendet werden kann, versucht: Die gepulverte

(1) Chem. News 37, 244. — (2) Arch. Pharm. [3] 13, 418. — (3) Chem. News 37, 167; Chem. Soc. J. 33, 818; Dingl. pol. J. 330, 94. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 7, 998. — (5) JB. f. 1876, 804. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 3, 87. — (7) JB. f. 1856, 815.

Guarana wird mit der dreifachen Menge feinstgepulverter Bleiglätte gemischt und mit der 35 fachen Menge Wasser gekocht. Nach dem Erkalten wird das vollkommen klare Filtrat mit Schwefelwasserstoff zersetzt und durch Eindampfen des Filtrats eine erste und eine zweite Krystallisation von reinem Caffein gewonnen. Greene erhielt so 5,05 Proc. Caffein, während Stenhouse 5,04 Proc. fand.

Denker, Treumann und Dragendorff (1) theilen mit, daß die Cacaoschalen mit Vortheil auf *Theobromin* verarbeitet werden können. Sie empfehlen hierzu dieselben mit Wasser auszukochen, den durch Filtration und Pressen erhaltenen Auszug mit Bleiessig zu fällen, das mit Schwefelsäure entbleite Filtrat zu concentriren, mit gebrannter Magnesia endlich einzudampfen und dem Rückstand mit 80 procentigem Alkohol das Theobromin zu entziehen, das dann durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. 4 bis 5 kg Schalen lieferten so 13,5 g farbloses Präparat.

Treumann (2) hat constatirt, daß die *Murexidprobe* des *Theobromins* nur dann sicher gelingt, wenn das Verdunsten der Chlorwasserlösung so rasch als möglich und nicht unter 100° geschieht, wo dann die Menge des Chlorwassers ziemlich gleichgültig ist. Er bestimmte die Löslichkeit des Theobromins mit dem Apparat von V. Meyer (3) für Wasser von 100° mit 1 : 148,5, für Wasser von 17° mit 1 : 1600, für siedenden absoluten Alkohol mit 1 : 422,5, für absoluten Alkohol von 17° mit 1 : 4284, für siedendes Chloroform mit 1 : 105.

Bentley (4) beschreibt eine *Opiumsorte* aus Shanghai.

*Pharm. J. Trans.* (5) bringt Mittheilungen über die *Opiumgewinnung* in China.

B. S. Proctor (6) liefert eine pharmakognostische Beschreibung des türkischen *Opiums*.

(1) Arch. Pharm. [3] 13, 1; Dingl. pol. J. [3] 333, 486. — (2) Arch. Pharm. [3] 13, 5. — (3) JB. f. 1875, 86. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 9, 688. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 9, 246. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 9, 178.

H. Smith (1) beschreibt unter dem Namen *Gnoscopin* eine neue Opiumbase, die aus den Mutterlaugen der Narcotinreinigung gewonnen wird. Es bildet lange weisse Nadeln, die unter Zersetzung bei 233° schmelzen, sich in 1500 Thl. kaltem Alkohol lösen, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, nicht in alkalischen Flüssigkeiten und Fuselöl löslich sind. Es liefert gut krystallisirende, sauer reagirende Salze, so ein krystallwasserhaltiges Hydrochlorid und ein Platindoppelsalz; concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die auf Zusatz von einer Spur Salpetersäure carminroth wird. Seine Zusammensetzung dürfte  $C_{34}H_{36}N_2O_{11}$  sein.

Nach D. Lindo (2) wird in kalter Schwefelsäure gelöstes *Codoïn* auf Zusatz von Eisenchlorid schön blau gefärbt, ähnlich dem Cuproxidammoniak, *Morphin* indigblau. Beide Farben verschwinden auf Zusatz von etwas Wasser und gehen in ein Röthlichgelb über, das beim Morphin etwas dunkler ist. Die Reactionen sind sehr empfindlich.

Nach O. Hesse (3) gelingt die *Codeïnreaction* mit reiner Schwefelsäure (farblos) und eisenoxydhaltiger Schwefelsäure (blaue Färbung) nur dann, wenn man ganz fein gepulvertes Alkaloid anwendet und etwa 2 bis 3 mg in 1 bis 1,5 ccm  $H_2SO_4$  löst. Werden grofse Krystalle genommen so ist die Reaction immer unsicher.

M. Rozsnyay (4) bespricht die *Werthbestimmung* der käuflichen *Chinabasen* mittelst des Polarisationsapparates.

G. Rössig (5) hat die *Verbreitung* der einzelnen *Cinchonaarten* in Südamerika auf einer Landkarte ersichtlich gemacht.

Ueber die *Cultur* der *Chinapflanzen*, den Gehalt derselben an Alkaloiden in qualitativer und quantitativer Beziehung handelt ein Artikel von H. Wood (6), der die Chinacultur Bengalens, dann J. L. Macmillan (7), der jene von Ceylon bespricht,

(1) Pharm. J. Trans. [3] 9, 82. — (2) Chem. News 37, 158. — (3) Arch. Pharm. [3] 11, 330. — (4) Studien über qualit. u. quantit. Analyse der Chinaalkaloide, Areä 1878 durch Dingl. pol. J. [2] 333, 285. — (5) Arch. Pharm. [3] 11, 97. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 9, 621 u. 638. — (7) Ebend. [3] 9, 329.



endlich ein Dritter (1), der den officiellen Bericht über den Cinchonabau Japans wiedergibt. Dasselbe Thema bespricht *Pharm. J. Trans.* [3] S. 831.

O. Hesse (2) hat jene Chinarinden untersucht, aus denen seiner Zeit Delondre sein *Chinidin* abschied, das, wie Hesse (3) zu wiederholtenmalen hervorhob, nicht Pasteur's, sondern Winkler's Chinidin sein muß. Es hat sich nun herausgestellt, daß sämtliche Rinden (*Quinquina rouge de Mutis*, *Quinquina jaune de Mutis*, *Quinquina rouge vif*, *Quinquina rouge pâte*, *Quinquina pitayo*) kein Conchinin (Pasteur's Chinidin) oder nur Spuren desselben (*Quinquina pitayo*, 0,21 Proc. desselben) enthielten, so daß Seine oben angeführte Meinung außer Zweifel gesetzt wird.

W. Stöder (4) hat eine Collection von *Chinarinden*, deren Abstammung und Echtheit verbürgt ist, auf ihren *Gehalt an Alkaloiden* untersucht. Er theilt auch die Methode mit, deren Er sich hierbei bediente.

Auch D. Howard (5) hat in verschiedenen *Cinchona*arten den Gehalt an Alkaloiden bestimmt und die Resultate Seiner Analysen mitgetheilt.

O. Hesse (6) wahrt in Folge eines Artikels von Rice (7) diesem gegenüber Seine Priorität, eine Reihe von Mittheilungen über *Alkaloide* betreffend und wendet sich auch gegen die von letzterem vorgeschlagene Nomenclatur der *Chinabasen*.

J. B. Smith (8) bespricht die Werthbestimmung von *Chinarinden* vermittelst *Chamäleonlösung*.

J. E. de Vrij (9) beschreibt die Rinde der *Cinchona pubescens*, die 9,47 Proc. Alkaloide, darunter 5,728 Proc. Chinin = 7,637 krystallisirtes Chininsulfat enthielt. Auch J. E. Howard berichtet darüber (10).

(1) *Pharm. J. Trans.* [3] S. 774. — (2) *Ann. Chem.* 1882, 189, 362. — (3) *JB. f.* 1877, 688. — (4) *Arch. Pharm.* [3] 188, 243. — (5) *Pharm. J. Trans.* [3] S. 1. — (6) *Ber.* 1878, 1549. — (7) *New Remedies*, April- und Maiheft. — (8) *Pharm. J. Trans.* [3] S. 214. — (9) *Pharm. J. Trans.* [3] S. 805. — (10) Ebendasselbst [3] S. 825.

O. Hesse (1) modificirt die *Chininprobe* mittelst Aether und Ammoniak in folgender Weise: 0,5 g *Chininsulfat* werden in 10 ccm Wasser von 50 bis 60° eingetragen, tüchtig geschüttelt, nach zehn Minuten werden 5 ccm abfiltrirt, in einem Probirglase mit 1 ccm Aether übergossen, 5 Tropfen Ammoniak zugefügt und das verkorkte Gefäß geschüttelt. Es muß vollständige Lösung erfolgen, wenn das Chinin rein oder mit höchstens 0,25 Proc. Cinchoninsulfat, 0,5 Proc. Conchinin- und 1 Proc. Cinchonidin- oder Homocinchonidinsulfat vermennt ist. *Chininchlorhydrat* kann in derselben Weise geprüft werden, wenn es zuvor in neutrales Sulfat verwandelt wurde, indem man 0,5 g desselben mit 0,25 g Glaubersalz in 10 ccm Wasser wie oben beschrieben löst.

F. Schrage (2) bespricht *mikroskopische* Reactionen der *Chinaalkaloide* mit *Sulfocyankalium*. Dieselben sind ihrer Natur nach im Anzuge nicht mittheilbar, zumal ohne die beigelegten Abbildungen kaum verständlich. Auch O. Hesse (3) erörtert ausführlich diesen Gegenstand und besonders die Möglichkeit, durch mikroskopische Prüfung die Verunreinigungen der Alkaloide zu erkennen. Einen praktischen Werth mißt Hesse dieser Methode nicht zu, findet auch zum Theil andere Bilder als wie sie Godeffroy (4) beschrieb.

O. Hesse (5) macht bei Wiedergabe Seines Artikels über Chinaalkaloide (6) noch darauf aufmerksam, daß Godeffroy's mikroskopische *Bilder* des *Cinchonidins* lebhaft an das Homocinchonidin erinnern, daß übrigens, wie vielleicht auch hier, beim *Chinin* die Form der Krystallisationen wesentlich von der relativen Menge von Chininsalz und Sulfocyankalium abhängt. Schließlich wendet Er sich gegen die vom chinologischen Congress 1877 in Amsterdam empfohlene Pasteur'sche *Nomenclatur* der *Chinabasen*.

(1) Arch. Pharm. [3] 113, 490. — (2) Arch. Pharm. [3] 113, 25. — (3) Ebendasselbst [3] 113, 481. — (4) JB. f. 1877, 888. — (5) Arch. Pharm. [3] 113, 513. — (6) JB. f. 1877, 888.

Butlerow und Wischnegradsky (1) theilen die vorläufigen Resultate einer Untersuchung über Einwirkung von *Alkalien* auf *Chinabasen* mit. Unter Reactionsbedingungen, bei denen die Spaltung der Alkaloide wie es scheint glatt und stufenweise erfolgt, entsteht aus dem *Cinchonin* in der ersten Phase reichlich Chinolin, das zwischen 240 und 250°, hauptsächlich bei 243° (uncorrigirt) übergang, und ein festes Product, das wieder in eine zweite flüchtige Base vom Siedepunkt 170 bis 175° und wahrscheinlich der Pyridinreihe angehörig, sowie in flüchtige Säuren zerfällt, unter denen Essig- und Buttersäure, dann vielleicht auch Propionsäure befindlich sind. Die Ausbeuten sind sehr befriedigend. — *Chinin* giebt unter ähnlichen Verhältnissen nicht Chinolin, sondern eine um etwa 40° höher siedende flüchtige Base, sonst aber dieselben Zersetzungsproducte wie das Cinchonin. Diese Base giebt ein gut krystallisirendes, nicht zerfließliches Chlorwasserstoffsalz zum Unterschied vom *Chinolin*, dessen *Chlorhydrat* die entgegengesetzten Eigenschaften zeigt.

Lubawin (2) macht im Anschluß an die vorige Mittheilung darauf aufmerksam, daß Er schon früher, gelegentlich der Darstellung von *Chinolin* nach der Greville-Williams'schen Methode (3), ein Säuregemenge erhielt, das Silberbestimmungen zufolge Buttersäure und deren niedere Homologe, dann aber auch entweder höhere Homologe oder Säuren anderer Reihen enthielt. Eine derselben lieferte gelbgefärbte Salze.

J. Jobst (4) stellte die Zusammensetzung verschiedener *Chinintannate* fest. Der Wassergehalt derselben war, wenn auch nicht gleich, so doch nur wenig abweichend (7,2 bis 11,4 Proc.). Der Chiningehalt wurde aber als sehr wechselnd gefunden (7,4 bis 31,37 Proc.). Außerdem stellte es sich heraus, daß viele Chinintanninverbindungen des Handels nur wenig Chinin, dafür andere Chinabasen, besonders Cinchonidin enthalten. Ein von Ihm selbst durch Fällen von Chininchlorhydrat

(1) Ber. 1878, 1258 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 30, 26 (Corresp.). — (2) Ber. 1878, 1254 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 30, 28. — (3) JB. f. 1855, 548. — (4) Arch. Pharm. [2] 11, 881; Pharm. J. Trans. [5] 2, 206.

mit gerbs. Ammon erhaltenes Tannat besitzt die Formel (Gerbsäure =  $C_{14}H_{10}O_9$ )  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ ,  $2C_{14}H_{10}O_9 + 4H_2O$ , ein nach Vorschrift der deutschen Pharmacopöe erzeugtes,  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ ,  $3C_{14}H_{10}O_9 + 8H_2O$ . Es zeigte sich, daß die Tannate je nach Verhältniß ihrer Componenten sehr wechselnde Zusammensetzung haben, und zwar sind die geschmacklosen Tannate die chininärmsten, gleichzeitig die gerbsäurereichsten. Die Analyse der erwähnten Verbindungen gelang am leichtesten durch Behandlung mit frisch bereitetem Aetzkalk, Eintrocknen am Wasserbad und Extrahiren mit Chloroform, eben so sicher doch umständlicher durch Umsetzen mit Bleisulfat, gelöst in basisch-weins. Ammon und Extrahiren mit Aether. Andere Methoden führten nicht oder nur schwierig zum Ziele. Die erst beschriebene empfiehlt Jobst zur Werthbestimmung der Handelspräparate.

W. Ramsay und J. J. Dobbie (1) haben das *Chinin* in der Weise mit Kaliumpermanganat (2) *oxydirt*, daß ein inniges Gemisch von 5 g Chinin und 50 g  $KMnO_4$  in 500 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst wurde, was unter Wärmebildung erfolgte. Die vom Manganoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure neutralisirt, mit Bleinitrat gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene Säurelösung zur Trockne verdampft, wobei sich in beträchtlicher Menge eine rothe Substanz, wahrscheinlich das *Chinetin* von Marchand, abschied. Die von letzterem befreite Säurelösung siedend mit Silbernitrat gefällt und der Niederschlag abermals mit Schwefelwasserstoff zersetzt lieferte beim Abdunsten über Schwefelsäure schöne weiße Prismen der *Dicarbopyridensäure*  $C_7H_6NO_4$ , vom Zersetzungspunkt 250 bis 251°, die identisch mit der aus dem Picolin gewonnenen (3) ist. Beide geben erhitzt den Pyridingeruch und färben Ferrosulfatlösung roth. Die oben erwähnte rothe Substanz bildet sich dann reichlich, wenn die Oxydation

(1) Ber. 1878, 824; Chem. News 37, 37; Chem. Soc. J. 1878, 2, 102. —

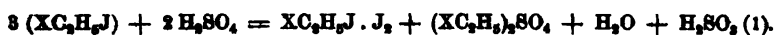
(2) Cloëz und Guignet, JB. f. 1858, 171. — (3) JB. f. 1877, 486.

des Chinins in der Kälte vorgenommen, verschwindet aber fast gänzlich, wenn hierbei erwärmt wird. Direct mit Kaliumpermanganat behandelt entsteht aus derselben wahrscheinlich gleichfalls Dicarboxypyridensäure, doch nur in sehr geringer Menge. — Eine derselben sehr ähnliche, wenn nicht identische Säure entsteht durch die analoge Reaction aus dem *Cinchonin*, daneben aber noch eine zweite, bisher nicht näher beschriebene Verbindung saurer Natur.

A. d. Claus und Buchler (1) haben aus käuflichem *Homocinchonidinsulfat* die freie Base derart rein dargestellt, daß das Salz wiederholt aus Wasser krystallisirt und aus der beim Erkalten entstehenden Masse die prismatischen Krystalle ausgelesen wurden. Nach dem Verschwinden der letzteren wurde vermittelst Chlorbaryum die Salzsäureverbindung erhalten, welche nach dem Entfärben mit Thierkohle durch Ammoniak zersetzt und die so erhaltene Base aus Alkohol krystallisirt wurde. Sie stellte große farblose glasglänzende Krystalle dar vom Schmelzpunkt 203 bis 205° (uncorr.), der also dem des Cinchonidins, 206,5° (corr.), sehr nahe kommt. Die Zusammensetzung derselben ist  $C_{19}H_{22}N_2O$ . Mit 1 Mol. *Aethyljodid* zusammengebracht entsteht schon nach eintägigem Stehen des Gemisches, rascher beim Erhitzen der alkoholischen Lösung die Verbindung  $C_{19}H_{22}N_2O$ ,  $C_2H_5J$ , die in kaltem Wasser schwer, leicht in heißem und Alkohol, nicht in Aether löslich ist, in langen farblosen Nadeln krystallisirt und bei 261° (uncorr.) unter Bräunung schmilzt. Mit Silberoxyd behandelt geht sie in eine in Wasser sehr leicht lösliche, schwer krystallisirende quaternäre Ammoniumbase über, die begierig Kohlensäure anzieht und deren Platindoppelsalz in der Kälte gefällt die Formel  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5Cl \cdot HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O$  besitzt und Prismen darstellt; 1 Mol. Wasser entweicht bei 105°, das zweite bei 150°. — Silbersalze setzen obiges Jodid leicht um, es entsteht Jodsilber und das entsprechende Salz der äthylirten Base. — Durch verdünnte Säuren wird sie

(1) Ber. 1878, 1820.

unter Abscheidung eines rothbraunen, trocken metallglänzenden *Perjodids* der Formel  $C_{19}H_{23}N_2O \cdot C_2H_5J \cdot J_2$  zersetzt, gleichzeitig bilden sich auch Salze der äthylirten Base und schweflige Säure, so daß die Reaction dargestellt werden kann durch :



Das *Perjodid* entsteht auch durch Versetzen einer wässerigen Lösung der Jodäthylverbindung mit Jod. — Wird das *Aethyljodidhomocinchonidin* mit Kalilauge behandelt, so bildet sich schon in der Kälte, rascher bei 6 bis 8 stündigem Kochen mit concentrirter Lauge, ein auf der Flüssigkeit schwimmendes Oel. Dieses in Aether aufgenommen, hinterläßt beim Abdunsten einen nach einiger Zeit krystallisirenden Rückstand, der abgepresst und vermittelst Thierkohle aus wässerigem Weingeist krystallisirt in langen glänzenden weißen Nadeln erscheint, die bei 90 bis 91° (uncorr.?) unzersetzt schmelzen. Sie sind *Aethylhomocinchonidin*  $C_{21}H_{29}N_2O$ , liefern leicht lösliche, schwer krystallisirbare neutrale Salze und ein in mikroskopischen Blättern erhaltbares Platindoppelsalz der Formel  $C_{21}H_{29}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + H_2O$ . Mit Jodäthyl bildet dasselbe eine in langen seidenglänzenden Nadeln krystallisirte Verbindung vom Schmelzpunkt 263°, die einer Jodbestimmung nach die Formel  $C_{21}H_{29}N_2O \cdot C_2H_5J$  besitzt. — Claus hat constatirt, daß die beschriebene Reactionsfähigkeit durch Kalilauge allen Jodäthylverbindungen der Chinabasen zukommt, daß sie auch bei solchen Ammoniumjodiden beobachtet wird, die entweder einen aromatischen Rest, wie *Phenyltrimethylammoniumjodid*, oder aber einen ungesättigten enthalten, wie *Allyltrimethylammoniumjodid*, nicht aber bei Tetramethylammoniumjodid und anderen. Daß die Alkylhalogenverbindungen der Chinabasen sich mit Silberoxyd behandelt anders verhalten als gegen Kalihydrat, kann durch die Structur ihrer Kohlenstoffkerne, aber auch durch die Natur ihres zweiten Stickstoffatoms bedingt sein. Jedenfalls sind jene Diamine. Es gelingt nämlich leicht, sie mit 2 Mol. Alkylhalogenen zu verbinden,

(1)  $X = C_{19}H_{23}N_2O$ .

wenn sie mit einem Ueberschuß derselben im verschlossenen Gefäße erhitzt werden. So wurde das *Dijodäthylhomocinchonidin* in prachtvoll goldgelben durchsichtigen Krystallen vom Zersetzungspunkt  $255^{\circ}$  erhalten, die leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, nicht in Aether löslich sind. Es besitzt die Formel  $C_{19}H_{23}N_2O \cdot C_2H_5J_2 + H_2O$  und verliert das Wasser bei  $105^{\circ}$ . Mit Silberoxyd behandelt liefert es eine in Wasser äußerst leicht lösliche Base, mit Kalilauge einen braunen öligen Körper. Auch das *Cinchonin* giebt eine *Dijodäthyl*verbindung, die aus Wasser in prachtvollen bernsteingelben Krystallen anschießt.

J. E. de Vrij (1) fand in verschiedenen Sorten von *Chinidinsulfat* (Conchinin nach Hesse) stets Krystallwasser, der Zusammensetzung  $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 2H_2O$  entsprechend, nur ein Handelsproduct war nahezu wasserfrei, was dafür spricht, daß das reine Sulfat sein Wasser, das bei  $100^{\circ}$  vollständig entweicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht verliert. Zur Prüfung des Sulfats empfiehlt Er, 1 g desselben in 50 g heißem Wasser zu lösen und mit 0,5 g Jodkalium zu versetzen. Das von dem sandig ausgeschiedenen Chinidinhydrojodid getrennte Filtrat muß mit Ammoniak versetzt klar bleiben. Ist Cinchonin oder Cinchonidin anwesend, so ist der Jodkaliumniederschlag überdies harzig.

O. Hesse (2) hebt mit Hinblick auf diese Mittheilung hervor, daß das *Conchininsulfat* stets der Formel  $2C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$  entsprechend zusammengesetzt im Handel vorkommt, sein Krystallwasser aber erst verliert, wenn es auf  $120^{\circ}$  erhitzt ist und an feuchter Luft rasch wieder ansieht. Zur Prüfung des *Conchininsulfats* (3) auf seine Reinheit empfiehlt Er (siehe de Vrij oben) (4) 0,5 g Sulfat mit 10 ccm Wasser auf  $60^{\circ}$  zu erwärmen, 0,5 g reines Jodkalium zuzusetzen, die Masse einmal umzurühren und nach einer Stunde zu filtriren. Das Filtrat soll mit Ammoniak versetzt klar bleiben. Um die Ab-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 8, 745; Monit. scientif. [3] 8, 695. — (2) Ber. 1878, 1162. — (3) Auch Arch. Pharm. [8] 18, 495. — (4) JB. f. 1875, 990.

wesenheit von anorganischen Salzen zu constatiren werden 1 g Sulfat mit 7 ccm eines Gemisches von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. 97 volumprocent. Alkohol übergossen, worauf eine klare Lösung resultiren soll. Das *Conchininsulfat* ist schon in reinem *Chloroform* sehr leicht löslich. Die Lösung wird im Dunkeln, stärker noch am *Licht* dunkel. Mit wenig Wasser geschüttelt wird letzteres schwach sauer und fluorescirend, ohne daß das Alkaloid wesentlich verändert wird. Wie es scheint kann also das Chloroform das fragliche Salz in freie Base und saures Salz zerlegen. — Schaer's grün *fluorescirende Chinidinlösung* (1) enthält, wie Hesse experimentell feststellt, kein Conchinin, sondern mit Chinin verunreinigtes Cinchonidin.

Personne und Guillochin (2) haben beobachtet, daß intern applicirtes *Chinin* im Harn als *Chinidin* (wohl Conchinin?) aufgefunden wird. Ueber die Reinheit des Chinins wird nichts angegeben.

Wenn nach A. B. Prescott (3) *Chininsulfat* mit Aetznatron oder Ammoniak ausgefällt und der Niederschlag am Filter bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction ausgewaschen wird, geht im ersten Fall 2,9 Proc., im zweiten 10,6 Proc. des Alkaloids in's Filtrat über, das beidemal auf einen geringen Zusatz des Fällungsmittels hin getrübt wird. Reines Wasser löst bei sehr langsamem Waschen des Chinins pro ccm 0,000216 g, Natriumsulfatlösung löst 0,0002 g Chinin. Bei der Bestimmung des Chinins durch Fällung mit *Kaliumquecksilberjodid* (Meyer'sches Reagens) berechnet sich auf 2,9 g des bei 100 getrockneten Niederschlages 1 g bei 100° getrocknetes Chinin, bei der Fällung mit *phosphormolybdäns*. Natrium aus 3,665 g des bei 70° getrockneten Niederschlages (bei 100° zer setzt er sich schon) 1 g bei 100° getrocknetes Chinin. *Chininmonohydrat* löst sich in 21 Thl. reinem Aether. In verschiedenen Proben von käuflichem *Chinineisencitrat* fand Er den Alkaloid-

(1) JB. f. 1876, 141. — (2) Pharm. J. Trans. [8] 9, 125. — (3) Monit. scientif. [3] 9, 1403.



gehalt zwischen 5,2 und 12,2 Proc. und constatirte gleichzeitig die Anwesenheit von Schwefelsäure.

Wenn nach Drygin (1) 396,5 Thl. saلزs. Chinin mit etwa 250 Thl. Salzsäure von 1,07 spec. Gewicht in Lösung gebracht und hierin 60 Thl. Harnstoff (rein) aufgelöst werden, krystallisirt nach einiger Zeit eine Doppelverbindung von saلزs. *Chininharnstoff* in harten weissen sechseitigen Prismen ohne Endflächen, die bei gewöhnlicher Temperatur in derselben Gewichtsmenge Wasser löslich, nicht hygroskopisch sind, bei 70 bis 75° schmelzen und dabei etwa 10 Proc. H<sub>2</sub>O verlieren, das aber leicht wieder aufgenommen wird. Das Salz enthält 69 Proc. Chinin, es eignet sich seiner Leichtlöslichkeit halber besonders bei subcutanen Injectionen, wird aber auch intern verwendet und sehr gut, ohne dass die bekannten Nebenwirkungen auftreten, vertragen. Ausser diesem Salz, dem *Chininum dimuriaticum carbamidatum*, können noch Verbindungen von je 1 Mol. saurem saلزs. Chinin mit  $\frac{1}{2}$  und 2 Mol. Harnstoff erhalten werden. Auch das *Chinidin* (Conchinin) liefert solche, *Cinchonin* und *Cinchonidin* aber nicht. — Die letzten Mutterlauge der beschriebenen Doppelverbindung enthalten ein neues Alkaloid (2), das *Cinchonichin*, das durch Ausfällen mit Ammoniak gefällt, durch Behandeln mit Aether gereinigt, dann aus Chloroform umkrystallisirt wird. Das Cinchonichin (3) unterscheidet sich vom Cinchonidin dadurch, dass es bedeutend leichter in Aether und Chloroform löslich ist, sein Sulfat ist gleichfalls viel löslicher in Wasser als das des Cinchonidins. Die übrigen mitgetheilten Eigenschaften stimmen mit denen des Cinchonidins sehr nahe überein.

Zd. H. Skraup (4) hat die *Zusammensetzung* des *Cinchonins*, wie es aus verschiedenen Handelsproducten und in mehreren Fractionen rein dargestellt wurde, mit C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O gefunden, mit welcher Formel die Zusammensetzung des aus heisser verdünnter Salzsäure in Blättern krystallisirenden *Platinsalzes*, das voll-

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 17, 449. — (2) Ebendasselbst, 452. — (3) Dessen Individualität bedarf wohl noch der Bestätigung. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 38, Juliheft; im Ausz. Ber. 1878, 1516.

kommen lufttrocken wasserfrei ist, dann die des neutralen *Sulfats*, *Chlorhydrats* und *Jodhydrats* sehr gut übereinstimmen. Der Schmelzpunkt des reinen Cinchonins liegt scharf bei  $260^{\circ}$  uncorr., corr.  $268,8^{\circ}$ , also höher als gewöhnlich angenommen wird. Die von Caventou und Willm (1) als *Hydrocinchonin* beschriebene Base kann durch weitgehende fractionirte Krystallisation des Cinchoninsulfats resp. Tartrats, wenn auch nicht ganz rein, gewonnen werden und war in ziemlich gleicher Menge in jedem Cinchonin des Handels nachweisbar. Durch Behandlung mit verhältnißmäßig geringen Mengen von Kaliumpermananganat wird sie von noch anhängendem Cinchonin vollständig befreit und ist dann identisch mit dem nach dem Verfahren von Caventou und Willm dargestellten Alkaloid. Es wird für sie der Name *Cinchotin* vorgeschlagen, da sie mit den direct darstellbaren Hydroderivaten des Cinchonins nicht identisch ist. Ihre Zusammensetzung ist  $C_{19}H_{24}N_2O$ . Ihr Schmelzpunkt  $268^{\circ}$  uncorr.,  $277,3^{\circ}$  corr. Durch bloße fractionirte Krystallisation erhaltenes Cinchotin besitzt einen etwas niederen Schmelzpunkt,  $261$  bis  $264^{\circ}$  uncorr., auch enthält sein Sulfat nur 2 Mol.  $H_2O$ . Das reine *Cinchotinsulfat*  $(C_{19}H_{24}N_2O)_2H_2SO_4$  besitzt lufttrocken  $11\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ , ganz unverwittert wahrscheinlich 12; verwittert sehr leicht, wasserfrei zieht es rasch 2 Mol.  $H_2O$  wieder an. Es bildet lange dünne spröde Nadeln; mit etwas Schwefelsäure auf  $100$  bis  $110^{\circ}$  erhitzt schmilzt es und enthält dann nicht mehr Cinchotin, sondern eine in Aether leicht lösliche amorphe Base, die wahrscheinlich jenem gleich zusammengesetzt sein dürfte, das *Cinchoticin*. *Cinchotinplatin-doppelsalz*  $C_{19}H_{24}N_2O \cdot H_2Cl_6Pt$  ist wasserfrei und bildet orangefarbene körnige Krystalle. Skraup weist nach, daß Cinchonin-fractionen gewonnen werden können, die sehr viel Cinchotin (bis 80 Proc.) bei der Oxydation mit so wenig Chamäleonlösung liefern, daß darum schon die von Hesse (2) veröffentlichte Bildungsweise des Cinchotenins aus Cinchonin unmöglich

(1) JB. f. 1869, 719. — (2) JB. f. 1878, 798.

ist, während andere nur Spuren von Cinchotin liefern, das, obwohl seine Löslichkeit wie die seiner Salze vom Cinchonin ziemlich abweicht, dem letzteren doch überaus hartnäckig anhaftet. Der von Hesse (1) ausgesprochenen Vermuthung, das von Ihm untersuchte Cinchonin sei Homocinchonin, tritt Er entgegen.

Derselbe (2) hat gefunden, daß bei der Oxydation des Cinchonins neben dem unangegriffen bleibenden Cinchotin, wie schon Caventou und Willm mittheilten und Hesse bestätigte, Cinchotenin, neben diesem aber reichlich Ameisensäure, sonst nicht die Spur einer Fettsäure gebildet werde. Die *Carboxycinchoninsäure* (3) entsteht stets nur bei heftigeren Reactionen, so daß sie, dann die mit ihr nach Weidel (4) identische Cinchoninsäure und die sauren Abkömmlinge der letzteren, jedenfalls aus dem Cinchotenin deriviren. Die Darstellung des Cinchotenins wird am zweckmäßigsten so vorgenommen, daß 10 g Cinchonin in 4,5 g concentrirter Schwefelsäure und 100 g Wasser gelöst unter stetem Umrühren und Kühlen mit etwa 285 ccm einer Chamäleonlösung von 5 Proc. Gehalt versetzt werden. Die vereinigten Oxydationsflüssigkeiten werden durch Filtration und Pressen vom Manganniederschlage getrennt, hierauf durch Zusatz von Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction das Cinchotin gemengt mit etwas Manganhydroxyd gefällt, das Filtrat nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure und schließlich mit Kohlensäure eingeengt und mit viel Alkohol versetzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols aus der vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat getrennten Lösung, eventuell Eindampfen am Wasserbad, krystallisirt das Cinchotenin in wenig gefärbten undeutlichen Individuen, deren Mutterlauge noch fernere Krystallisationen liefert. Aus Wasser wie aus verdünntem Alkohol kann das rohe Cinchotenin nur sehr schwierig gereinigt werden, die reineren Fractionen bleiben in der Regel in den Mutterlauge. Am zweckmäßigsten ist es, in der kochenden Lösung reines Blei-

(1) JB. f. 1877, 884. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, Juliheft; Ber. 1878, 1516. — (3) JB. f. 1869, 719. — (4) JB. f. 1874, 868.

carbonat aufzuschlämmen und dasselbe mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung liefert dann nahezu vollständig weisse Krystalle, die meist weisse, in der Regel zu Blättern verwachsene Nadeln darstellen. Sie schmelzen bei 197 bis 198° corr. und sintern schon bei 180°. Die wässrige Lösung schimmelt leicht, wird von Silber- und Kupfersalzen gefällt, die concentrirtere auch von Bleiessig. Die Analyse lieferte der von Caventon und Willm schon angegebenen Formel  $C_{18}H_{20}N_2O_8$  entsprechende Zahlen. Der Wassergehalt schwankte zwischen 3 und  $3\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . Das *Platindoppelsalz*  $C_{18}H_{20}N_2O_8 \cdot H_2Cl_2Pt$  bildet grosse orangegelbe Prismen. Skraup bezweifelt die Richtigkeit der von Hesse (1) ausgesprochenen Vermuthung, die von Weidel aus dem Cinchonin erhaltenen Säuren seien Abkömmlinge des Cinchonins, da für die Cinchotensäure mehr als wahrscheinlich sei, daß sie erst aus dem Cinchotenidin derivire, das Hesse selber als directen Abkömmling den Cinchonins ansieht.

O. Hesse (2) hat durch Eindampfen einer Lösung von gleichen Molekülen *Cinchotenin* und Schwefelsäure und Erhitzen des anfangs amorphen, später aber krystallisirenden Rückstandes auf 140 bis 150°, eine nun nicht mehr krystallisirende Masse erhalten, die anstatt *Cinchotenin* das isomere amorphe *Cinchotenicin*  $C_{18}H_{20}N_2O_8$  ist. Hierbei färbt sich die Masse braun, verändert aber ihr Gewicht nur unwesentlich. Die freie Base wird durch Lösen der Schmelze in Wasser, Füllen der Schwefelsäure mit Barytwasser, Behandlung mit Kohlensäure dann mit Thierkohle in der Wärme, Eindampfen und Trocknen bei 120° als dunkelbraune amorphe Masse erhalten, die spröde und zu einem gelben Pulver zerreiblich, leicht in kaltem und heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, in verdünnten Säuren, Ammoniak und Kalilauge, doch nicht in Aether löslich ist. Die bitter schmeckende wässrige Lösung reagirt neutral und ist rechtsdrehend. Für  $p = 2,614$  war bei 15° C.  $(\alpha)_D = + 0,9^\circ$ . Die salzs. Lösung des Cincho-

(1) JB. f. 1875, 772. — (2) Ber. 1878, 1988.

tenicins giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid gelbe amorphe Fällungen, von denen die erste in Wasser sehr leicht, die zweite sehr schwer löslich ist, mit Phosphorwolframsäure einen fleischfarbenen, auch in verdünnter Salzsäure fast unlöslichen Niederschlag. Das Cinchotenicin schmilzt bei  $153^{\circ}$  uncorr. und schäumt unter Zersetzung bei  $180^{\circ}$ . Von kochender concentrirter Salpetersäure wird es leichter angegriffen wie das Cinchotenin. Hesse vermuthet, daß das Cinchotenicin auch das Umwandlungsproduct des von Skraup dargestellten *Cinchotenidins* (1) sein dürfte und modificirt Seine frühere (2), von Skraup (3) bestrittene Anschauung über Entstehung der von Weidel aus dem Cinchonin dargestellten Säuren jetzt dahin, daß bei der energischen Oxydation des Cinchonins intermediär Cinchotenin gebildet und dieses in sein Isomeres, das Cinchotenicin verwandelt würde, aus dem dann erst die von Weidel dargestellten Säuren entstehen. Deshalb dürfte es Seiner Ansicht nach nicht überraschen, wenn Cinchonin und Cinchomidin, vielleicht auch Homocinchonin und Homocinchonidin mit Salpetersäure oxydirt dieselben Zersetzungsproducte liefern würden.

O. Hesse (4) beschreibt das salzs. *Cinchoteningoldchlorid*. Dieses wird durch Vermischen concentrirter Lösungen von Cinchotenin in Salzsäure und Goldchlorid als schön gelber krystallinischer Niederschlag, aus verdünnten Lösungen in gelben concentrisch gruppirten Nadeln erhalten. Es läßt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren, ist wasserfrei und entspricht der Formel  $C_{15}H_{20}N_2O_8(HCl)_2 + AuCl_3$ .

Zd. H. Skraup (5) hat das *Hydrocinchonin* zunächst nach Zorn's Methode (6) dargestellt; 50 g Cinchonin in überschüssiger Essigsäure und so viel Wasser gelöst, daß in der Kälte keine Krystallbildung eintrat und mit der 4 H entsprechenden Menge von Natriumamalgam versetzt, lieferten nur wenig der öligen Abcheidung wie sie Zorn beschreibt, mehr nach Eintragen

(1) Dieser JB. S. 888. — (2) JB. f. 1875, 772. — (3) Dieser JB. S. 885.  
— (4) Ber. 1878, 1984. — (5) Ber. 1878, 811. — (6) JB. f. 1878, 798.

von festem Natriumacetat. Das Oel lieferte 19 g amorphes, 3 g krystallisirtes Hydrocinchonin, die wässerige Lösung mit  $\text{NH}_3$  zersetzt 7 g desselben Gemisches. Bessere Ausbeute wurde in schwefels. Lösung erhalten. Hierbei zeigte sich, daß wenn auf 1 Mol. Cinchonin 4 oder mehr Wasserstoffatome einwirken, hauptsächlich die amorphe Base, immer aber auch die krystallisirte gebildet wurde. Als 1 bis 2 Atome zur Wirkung kamen, resultirten gleiche Mengen der zwei Basen, die deshalb nicht die Formeln haben können, die Zorn ihnen zuschreibt; die krystallisirte ist Cinchonin + 1 H, vielleicht *Dihydrodicinchonin* ( $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}$ ) $_2\text{H}_2$ , die amorphe Cinchonin + 2 H,  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ . Die Bildung derselben geht gleichzeitig vor sich, die Ueberführung der wasserstoffärmeren in die amorphe wasserstoffreichere durch Natriumamalgam gelang nicht. Das amorphe *Hydrocinchonin* kann durch Fällen der verdünnten salz. Lösung derselben mit Kalilauge in gelblichen dicken Tafeln erhalten werden, nicht, wenn auch geringe Mengen Alkohol anwesend sind. Bei allen Reductionsversuchen war die Ausbeute weit geringer als die theoretisch berechnete, so daß die Vermuthung nahe liegt, ein Theil des Cinchonins sei in wasserlösliche Producte übergeführt worden. Einschlägige Versuche gaben bisher kein greifbares Resultat.

Zd. H. Skraup und G. Vortmann (1) haben das *Cinchonidin* untersucht und gefunden, daß die durch Aether von Chinin befreite, dann durch fractionirte Fällung als Tartrat gereinigte Base nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol dieselbe Zusammensetzung hat, wie sie von Skraup (2) für das Cinchonin ermittelt wurde, das ist  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}$ ; hiermit steht auch die Zusammensetzung der Cinchonidinsalze in Einklang. Das Cinchonidin fluorescirt in vollkommen reinem Zustand in schwefels. Lösung nicht, verschiedene Proben besaßen einen Schmelzpunkt, der zwischen 208 bis 210,5° lag. Das *Platindoppelsalz*

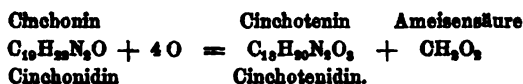
(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, Juliheft; im Auss. Ber. 1878, 1516.

— (2) Dieser JB. 8. 362.

$C_{19}H_{23}N_3O \cdot H_2Cl_2Pt$  bildet fast goldgelbe glänzende Prismen, enthält lufttrocken 1 Mol.  $H_2O$ , das bei  $100^\circ$  nur langsam, rasch aber bei  $130^\circ$  entweicht, wodurch die entgegenstehenden Angaben von Hesse (1) und Jörgensen (2) aufgeklärt werden. Das neutrale *Chlorhydrat*  $C_{19}H_{23}N_3OHCl + H_2O$ , bildet beim Erkalten sehr concentrirter Lösungen feine büschelförmig angeordnete Prismen, bei langsamem Verdunsten erscheint es in den charakteristischen derben Krystallen. Das neutrale *Cinchonidinsulfat*  $(C_{19}H_{23}N_3O)_2H_2SO_4$  scheint vollkommen unverwittert 6 Mol. Krystallwasser zu enthalten, das aber nach und nach vollständig entweicht; über Wasser werden 3 Mol. Wasser aufgenommen, die gleichfalls bald abgegeben werden. Gegen Chloroform verhält es sich genau so wie es Hesse für das *Homocinchonidinsulfat* (3) beschreibt, dem es auch darin ähnelt, daß es aus concentrirter heißwässriger Lösung zu gallertartigen Massen erstarrt. Es erscheint deshalb das Homocinchonidin, für das Hesse dieselbe Zusammensetzung fand wie Sie für das Cinchonidin, durch nichts als eigenartige Base charakterisirt und die Identität beider wahrscheinlich. Chininhaltiges Cinchonidinsulfat enthält 6 Mol.  $H_2O$  und zieht nach dem Trocknen an freier Luft zwei derselben wieder an. — Die Oxydation des Cinchonidins mit Chamäleonlösung erfolgte in derselben Weise wie es für das Cinchonin in diesem JB. S. 884 beschrieben ist. Durch Destillation der Oxydationsflüssigkeit mit Schwefelsäure konnten auch hier erhebliche Mengen von Ameisensäure frei von anderen Fettsäuren nachgewiesen werden. Neben dieser bildet sich ein dem Cinchotenin sehr ähnlicher Körper, das *Cinchotenidin*, dessen Abscheidung gerade so erfolgt, wie sie für jenes ermittelt wurde. Das Cinchotenidin krystallisirt aus Wasser in Prismen, die meist einzeln angeordnet sind, an der Luft rasch weiß werden. Sie sind nach V. v. Lang monoklinisch,  $a : b : c = 1 : 121 : 1 : 1,0457$ ,  $ac = 91^\circ 48'$ . Formen 100, 110, 101, 101. Der Schmelzpunkt liegt bei  $265^\circ$  corr. Die

(1) JB. f. 1865, 445. — (2) JB. f. 1877, 874. — (3) JB. f. 1877, 884.

Masse sintert schon bei  $230^{\circ}$ , wird bei  $236^{\circ}$  braun, im Moment des Schmelzens tritt lebhaft Gasentwicklung ein. Lufttrocken besitzt es die Zusammensetzung  $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$ ; das Krystallwasser entweicht bei  $130^{\circ}$ , die getrocknete Substanz ist sehr hygroskopisch. Das Cinchotenidin ist linksdrehend, für wässrige Lösung wurde  $\alpha_D = -189^{\circ}$  gefunden. In seinem ganzen übrigen Verhalten verhält es sich genau so wie es bisher für das Cinchotenin bekannt wurde. Das *Kaliumsalz* sowie das neutrale *Chlorhydrat* trockneten gummiartig ein; das *neutrale Sulfat* krystallisirt sehr schwer, ist in Wasser sehr leicht löslich, fluorescirt blau, reagirt sauer und bildet hübsche weisse Prismen der Formel  $(C_{18}H_{20}N_2O_3)_2H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$  (1). Das *Platindoppelsalz*  $(C_{18}H_{20}N_2O_3)_2(HCl)_4PtCl_4$  bildet in der Regel große dünne zerbrechliche Tafeln, selten compactere Krystalle, von der Farbe des Kaliumdichromats. Es ist in verdünnter Salzsäure ziemlich leicht löslich. Nach V. v. Lang ist es rhombisch,  $a : b : c = 1 : 0,9462 : 0,9013$ . Formen 001, 010, 101, 101. Die Spaltung des Cinchonidins erfolgt also geradeso wie die des Cinchonins nach der Gleichung :



Bisher wurde die Bildung schwerlöslicher Säure aus dem Cinchonidin bei der Oxydation mit Permanganat nicht beobachtet.

O. Hesse (2) bemerkt mit Bezugnahme auf Skraup's Mittheilungen, daß Seine Elementaranalysen des *Cinchonins* mit denen von Skraup wohl im Wasserstoffgehalte übereinstimmen, nicht aber im Kohlenstoffgehalt, den Er durchweg höher fand (3). Das Platinsalz, das nach ihm bei  $100^{\circ}$  getrocknet wasserfrei ist, lieferte aus älteren Cinchoninpräparaten Zahlen, die zur Formel

(1) Auch das Cinchotenidin selbst fluorescirt blau. Skraup und Vortmann vermuthen, daß dies demselben nicht eigenthümlich ist, sondern von einer dem Chinin entstammenden Verunreinigung herrühre, da das Cinchotenidin aus noch chininhaltigem Cinchonidin dargestellt wurde. — (2) Ber. 1878, 1520. — (3) Aber auch höher als der Zusammensetzung  $C_{20}H_{24}N_2O$  entspricht.



$C_{20}H_{24}N_2O$  besser stimmten, aus neueren Daten, die besser zu der von Skraup befürworteten  $C_{19}H_{22}N_2O$  passten, während wieder die Säurebestimmungen in den aus letzteren dargestellten Sulfaten und Chlorhydraten der ersteren näher kamen. Hesse erklärt letzteren Umstand durch die Anwesenheit von Homocinchonidin in den betreffenden Cinchonidinsorten. Ähnliches gilt auch vom Cinchonidin, das als Handelswaare neben Chinin auch Homocinchonidin enthält. Zur Unterscheidung des Cinchonidins vom *Homocinchonidin* empfiehlt Er, 1 g des Sulfats in 50 ccm Wasser in gelinder Wärme zu lösen. Das Cinchonidinsalz krystallisirt sodann in langen glänzenden, nie concentrisch gruppirten Prismen, während die Homocinchonidinverbindung in zarten mattweißen, stets um einen Punkt angeordneten Prismen erscheint.

*Quiniretin* benennt Flückiger (1) den braunen Niederschlag, der sich aus einer wässerigen Chininlösung in Folge Einwirkung directen Sonnenlichtes auch dann abscheidet, wenn die Luft sorgfältig, sei es durch Wasserstoffgas, sei es durch sorgfältiges Verschließen abgehalten wurde. Derselbe bildet sich nicht beim Erhitzen der Chininlösung, denn bei  $170^\circ$  blieb eine solche noch vollkommen klar, erst bei  $300^\circ$  färbte sie sich. Es ist stickstoffhaltig und wahrscheinlich gleich dem Chinin zusammengesetzt, nicht in Alkohol und Aether, nur wenig in heißem Wasser löslich. Salzsäure von 1,11 spec. Gewicht löst es leicht zur braunen Flüssigkeit, die schon durch Wasser getrübt, durch Ammoniak gefällt wird, von welchem ein Ueberschuß wenig löst. Es schmeckt bitter wie Chinin, doch gleichzeitig etwas aromatisch; die schwefels. Lösung fluorescirt nicht, Chlorwasser und Ammoniak geben eine dem Chinin ähnliche Reaction. Die Gegenwart von Säuren beschleunigt nicht seine Bildung, die auch in alkoholischer Lösung vor sich geht. Die anderen Chinbasen verhalten sich ähnlich, nur werden sie schwieriger verändert, was nach Flückiger in ihrer geringeren Löslichkeit

(1) Pharm. J. Trans. [8] 8, 885.

begründet ist. Letzteres wird durch das Verhalten anderer Alkaloide wahrscheinlich gemacht; so werden wässrige Lösungen von *Codein* und *Brucin* leichter durch das Licht verändert, als die der schwerer löslichen Alkaloide *Morphin* und *Strychnin*.

Wird nach C. G. Williams (1) *Chinolin* oder *Lepidin* mit *Natriumamalgam* von 10 Proc. erhitzt, so wird die Mischung röthlichbraun und erstarrt endlich. Auf Zusatz von Wasser fällt ein gefärbtes Oel heraus, das mit verdünnten Säuren gekocht sich auflöst und nach dem Erkalten prachtvoll scharlachrothe Krystalle fallen lässt, die am Licht sich verändern. Aus Chinolin wurde so das Chlorhydrat  $C_{18}H_{14}N_2 \cdot HCl$  erhalten, das *salzs. Dichinolin* ist; aus Lepidin ein dem vorigen sehr ähnlich gefärbtes Nitrat  $C_{20}H_{18}N_2 \cdot HNO_3$ , das *Dilepidinnitrat*.

Th. Husemann (2) hebt in einer historischen Notiz über das *Ditain* hervor, dass A. Scharlée der erste war, der aus der *Alstonia scholaris* ein Alkaloid gewann, das unstreitig identisch ist mit dem später von Jobst und Hesse aufgefundenen *Ditamin* (3).

O. Hesse (4) fand in der Rinde einer abessinischen Rubiacee, der *Crossopteryx Kotschyana* (Fenzl) syn. *C. febrifuga* (Afzelius), die in Chartum als Chininsurrogat dient, kein Chinaalkaloid, auch kein Aesculin und nur in minimaler Menge, 0,018 Proc. ein Alkaloid, von Ihm *Crossopterin* genannt. Dasselbe ist amorph, leicht löslich in Aether und Alkohol, in letzterem alkalisch reagirend, nicht löslich in Wasser und Aetznatron, löslich in überschüssigem Aetzammoniak. Die *salzs. Lösung* desselben giebt mit Platinchlorid einen blafgelben, flockigen, mit Goldchlorid einen schön gelben amorphen, mit Kaliumquecksilberjodid einen blafgelben, gleichfalls amorphen Niederschlag. Die Rinde, deren wässriger Extract stark blau fluorescirt, stärker nach Zusatz von Aetznatron oder Ammoniak, ist für Heilzwecke werthlos. Hesse führt die

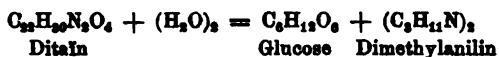
(1) Chem. News 27, 85. — (2) Arch. Pharm. [2] 12, 438. — (3) JB. f. 1875, 779. — (4) Ber. 1878, 1546.

denen des Curare ähnlichen Wirkungen des Ditains (1) auf einen Gehalt von Echitamin (2) zurtück und glaubt, daß jenes höchstens ein Procent Ditamin enthalten dürfte, weshalb auch Husemann's Ansicht (3), daß Ditain und Ditamin identisch sind, sich als irrig darstellt. Das von Scharlée aus der *Alstonia spectabilis*, im Stammlande Java Poelé genannt, isolirte Alkaloïd, das vom Entdecker *Alstonin* genannt wurde, benennt Er *Alstonamin* und hält dasselbe für isomer mit dem Ditamin (4). Die australische *Alstonia constricta* (Müller) dürfte kein Chinin enthalten, wie es auch v. Müller (5) für wahrscheinlich hält.

E. Harnack (6) hat in der *Alstonia s. Echites scholaria*, auch Ditarinde genannt, nur ein Alkaloïd auffinden können, das Er *Ditain* nennt und mit dem das *Ditamin* von Jobst und Hesse identisch ist. Diesem sind die dem Curare ähnlichen Wirkungen des gleichbenannten Rindenextractes zuzuschreiben. Es geht in Aether nur unvollständig über und dürfte sich dadurch die von Jobst und Hesse durchgeführte Auffindung des von Harnack bezweifelten *Echitamins*, das in Aether unlöslich sein soll, erklären lassen. Das freie *Ditain* ist leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol, Aether und Petroleumäther löslich, reagirt in wässriger Lösung stark alkalisch und ist, besonders im amorphen, nicht völlig reinen Zustande sehr leicht zersetzlich. Es kann krystallisirt erhalten werden. Die Salzsäureverbindung  $C_{22}H_{30}N_2O_4$ , HCl erscheint in langen glänzenden Nadeln, ist in heißem Wasser und Alkohol, nicht in Chloroform und Aether löslich, schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung, mit Aetzkali erhitzt entwickelt es den charakteristischen Geruch nach Dimethylanilin. Concentrirte Schwefelsäure färbt es tiefroth, Salpetersäure erst grün, dann roth. Die Lösung derselben wird durch Bleiessig bei Gegenwart von Ammo-

(1) Siehe diesen JB., Harnack S. 892. — (2) JB. f. 1875, 781; Hesse nennt das dort kurz erwähnte Alkaloïd, das sich in Schwefelsäure purpurn löst, jetzt Echitamin. — (3) Dieser JB. S. 891. — (4) JB. f. 1875, 779. — (5) Ber. 1878, 1758. — (6) Ber. 1878, 2004.

niak gefällt, ebenso erzeugen die Alkaloidreagentien charakteristische Fällungen. Es hält Kupferoxyd bei Alkaliüberschuß in Lösung, reducirt jenes auch in der Wärme nicht, mit Salzsäure gekocht spaltet es jedoch einen Körper ab, der alkalische Kupferlösung reducirt. Deshalb faßt Harnack das Ditaïn als basisches Glucosid und die genannte Reaction gemäß der Gleichung :



auf. Es ist jedoch nicht gelungen, die Natur des stickstoffhaltigen Spaltungsproductes mit Sicherheit festzustellen. Durch Einwirkung conc. Salpetersäure auf Ditaïn erhielt Er eine prächtig carminrothe Base, die in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol leicht löslich ist und deren leichtlösliche, gleichfalls rothgefärbte Salzsäureverbindung, so wie deren Golddoppelsalz sehr leicht zersetzlich sind. Die physiologischen Wirkungen des krystallisirten Ditaïns stimmen vollkommen mit denen des *Curare* überein.

O. Hesse (1) theilt mit, daß die damals unbekannte australische Rinde, aus der Er vor längerer Zeit (2) die zwei Alkaloide *Chlorogenin* und *Porphyryn* isolirte, sich als von *Alstonia constricta* herstammend erwiesen hat, aus der Palm (3) wohl einen Bitterstoff, das Alstonin, aber kein Alkaloid gewinnen konnte. Dieser vermeintliche Bitterstoff ist nach Hesse ein Gemenge der zwei genannten Basen und dasselbe dürfte von dem neuen, *Alstonin* genannten Alkaloid gelten, das F. v. Müller und Rummel (4) in der selben Rinde wahrnahmen. Der von Harnack (5) vermutheten Identität zwischen Echitamin und Ditaïn tritt Hesse entgegen und erklärt das Chlorhydrat von Harnack's krytallisirtem *Ditaïn* für salzsaures *Echitamin*.

F. v. Müller und L. Rummel (6) haben aus der Rinde

(1) Ber. 1878, 2284. — (2) JB. f. 1865, 458. — (3) JB. f. 1868, 615. — (4) Siehe diesen JB. S. 898. — (5) Dieser JB. S. 892. — (6) Ber. 1878, 2146 (Corresp.); Chem. News 33, 240.

von *Alstonia constricta* mittelst Alkohol das *Alstonin* als orangegelbe bittere Masse abgeschieden, die leicht in Alkohol und Aether, in Wasser nur schwer löslich ist, unterhalb 100° schmilzt und blaue Fluorescenz zeigt. Das *Duboisin* erhielten Sie durch ein der Darstellung des Nicotins aus Tabaksblättern sehr ähnliches Verfahren als gelbliches Oel, das leichter als Wasser ist, alkalisch reagirt, in Alkohol und Aether leicht löslich ist und von Platinchlorid, Pikrinsäure und phosphormolybdäna. Natrium nicht niedergeschlagen wird.

A. W. Gerrard (1) gewann das *Duboisin* aus dem Extract von *Duboisia myoporides* derart, daß Er es zuerst mit dem gleichen Volum Wasser, dann mit viel Alkohol mischte; die filtrirte Lösung eingedampft, dann mit Ammoniak versetzt und mit Chloroform geschüttelt, gab an letzteres das Alkaloid ab, das nach dem Abdunsten in verdünnter Schwefelsäure gelöst und in gleicher Weise behandelt, aus Aether als amorpher Rückstand zurückblieb, der leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwierig in Wasser löslich war, dem es alkalische Reaction verlieh. Von Salzen scheint nur das Sulfat und Hydrobromid krystallisirbar zu sein. Das *Duboisin* hat in physiologischer und chemischer Beziehung die größte Aehnlichkeit mit dem Atropin. Es ist insbesondere auch ein Antidot des *Muscarins* (2). Es unterscheidet sich von diesem dadurch, daß es etwa doppelt so löslich in Wasser ist und dem Verhalten gegen verdünnte Säuren nach ein größeres Molekulargewicht haben muß. Mit kalter conc. Schwefelsäure giebt es eine braunrothe Farbe, beim Erhitzen riecht es nach Buttersäure, zugesetztes Kaliumdichromat wird nicht reducirt, doch riecht der entweichende Dampf sauer. Die von Hinterberger (3) beobachtete blaurothe Färbung, die beim Einleiten von *Oxygas* in eine alkalische *Atropin*-Lösung entstehen soll, bemerkte Gerrard nie. Beim Erhitzen von Atropin mit Barytwasser konnte Er nicht, wie Selmi (4), einen den Hagedornblüthen, wohl aber

(1) Pharm. J. Trans. [8] 8, 787. — (2) JB. f. 1870, 876. — (3) Gmelin's Handb. 18. — (4) JB. f. 1876, 1026.

dem Gaultheriaöl ähnlichen Geruch wahrnehmen; das *Duboisin* riecht unter denselben Umständen behandelt ganz anders und unangenehm.

D. B. Dott (1) hat aus unreinem *Berberin* dessen *Chlorhydrat* dargestellt, das am reinsten und schönsten aus neutralen Lösungen erhalten wird.

H. Weidel (2) hat durch Oxydation des *Berberins* eine stickstoffhaltige Säure, die *Berberonsäure* erhalten. Man verfährt am zweckmäßigsten derart, daß je 100 g Alkaloid mit der 8- bis 10-fachen Menge conc. Salpetersäure übergossen werden; nach eingetretener Reaction, die eventuell durch Erwärmen befördert wird, destillirt man ab, aus dem durch Eindampfen erhaltenen Syrup schiessen dann nach einigen Tagen Krystalle an, deren Mutterlauge bei wiederholter Oxydation weitere Mengen derselben liefert; in den letzten Laugen bleibt eine weiche nitrirte Substanz, die durch Wasser fällbar ist. Die Krystallmasse wird aus Wasser gereinigt, dann durch Calciumcarbonat das Kalksalz dargestellt, das in Wasser fast unlöslich ist. Im Filtrat blieb eine harzige, sowie eine durch Silbersalze fällbare Substanz, deren Menge zur weiteren Untersuchung jedoch zu gering war. Das Kalksalz mit verdünnter Salzsäure zersetzt lieferte die freie Säure, die aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle krystallisirt vollkommen rein und als Aggregat farbloser, stark glänzender, durchsichtiger prismatischer Krystalle erhalten werden kann. An der Luft werden sie opak, sind schwer in kaltem, leicht in heißem, besonders schwach angesäuertem Wasser löslich, so gut wie nicht aber in siedendem Alkohol, in Aether, Benzol und Chloroform. Die Berberonsäure schmeckt angenehm sauer, zerlegt leicht Carbonate, bräunt sich beim Erhitzen, schmilzt unter Zersetzung und sublimirt höher erhitzt nur theilweise (3). Lufttrocken besitzt sie die Formel  $C_8H_5NO_8 + 2H_2O$ . Sie verliert 1 Mol.  $H_2O$  schon an

(1) Pharm. J. Trans. [8] 9, 176. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, Juniheft. — (3) Wirklich unverändert und ohne Bildung kohlenstoffärmerer Säuren?

der Luft, das zweite durch Trocknen bei  $110^{\circ}$ . Die Krystallform ist nach Ditscheiner triklinisch, Flächen  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ;  $a : b = 93^{\circ}15'$ ,  $a : c = 96^{\circ}38'$ ,  $b : c = 78^{\circ}42'$ . Die wässrige Säurelösung wird durch Eisenvitriol intensiv roth mit einem Stich ins Bläuliche gefärbt, Silbersolution fällt weißschleimig, Kupferacetat erst beim Kochen, der Niederschlag löst sich in der Kälte wieder. Mit anderen Säuren geht sie keine Verbindungen ein. — *Calciumsalz*. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung mit Chlorcalcium versetzt läßt nach und nach glänzende biegsame Nadeln fallen, die einmal gebildet in Wasser so gut wie unlöslich sind. Zusammensetzung  $C_8H_7Ca_2NO_6 + 4H_2O$ , das Krystallwasser entweicht erst bei  $150^{\circ}$ . — *Cadmiumsalz*. Dargestellt durch Neutralisation der Säurelösung mit Cadmiumcarbonat und Eindampfen der Lösung erhält man es in atlasglänzenden verfilzten Nadelchen, die gleichfalls in Wasser sehr schwer löslich sind,  $C_8H_7Cd_2NO_6 + 2H_2O$ . Das Krystallwasser entweicht bei  $120^{\circ}$ . — *Silbersalz*. Durch Fällung des Ammonsalzes mit Silbernitrat erscheint es als weißer krystallinischer Niederschlag, der bei  $100^{\circ}$  getrocknet die Zusammensetzung  $C_8H_7Ag_2NO_6$  hat. — Durch trockene Destillation des Kalksalzes wird allerdings in geringer Ausbeute und unter Bildung von kohligem und gasigen Neuprodukten *Pyridin* (1) erhalten. Durch schmelzendes Aetzkali wurden außer etwas Blausäure und Essigsäure keine destillirbaren Producte erhalten. Durch Natriumamalgam wird die Berberonsäure verändert, die Reaction wurde aber weiter nicht verfolgt. Die Berberonsäure dürfte wahrscheinlich Pyridintricarbonsäure  $C_5H_5N(COOH)_3$  sein. Weidel hat sie mit der *Oxycinchomeronsäure* (2) verglichen, mit der sie große Aehnlichkeit zeigt, ohne jedoch mit ihr identisch zu sein. Die Oxycinchomeronsäure besitzt lufttrocken die Zusammensetzung  $C_{11}H_8N_2O_8 + 2H_2O$ , das Krystallwasser entweicht erst bei  $105^{\circ}$  vollständig, nicht durch Verwittern. Aus sehr verdünnter Salzsäure und bei langsamem Verdunsten schieft sie in großen

(1) JB. f. 1877, 880. — (2) JB. f. 1874, 871.

Individuen an, die nach Ditscheiner prismatisch sind:  $a:b:c = 1:0,8772:0,5767$ . Beobachtete Flächen 100, 001, 010, 111; 010 sehr entwickelt, daher die Krystalle plattenförmig. Das *Calciumsalz* der *Oxycinchomeronsäure* hat lufttrocken die Zusammensetzung  $C_{11}H_4Ca_2N_2O_8 + 7H_2O$ . Das Wasser entweicht erst bei  $150^\circ$ . Das *Cadmiumsalz*, ein fein krystallinisches Pulver,  $C_{11}H_4Cd_2N_2O_8 + H_2O$ , verliert sein Wasser bei  $120^\circ$ . Die Verschiedenheit beider Säuren geht noch daraus hervor, daß die *Oxycinchomeronsäure* schon in der Kälte durch Kupferacetat gefällt wird.

A. Poehl (1) theilt mit, daß beide Alkaloide der Calabarbohnen, das *Eserin* und *Calabarin*, linksdrehend sind, u. z. letzteres stärker; der charakteristische Unterschied zwischen beiden ist, daß reines Eserinsalz durch metawolframs. Salz nicht gefällt wird, wohl aber das des Calabarins selbst bei großer Verdünnung. Eine Trennung der zwei Alkaloide ist auf diesem Wege jedoch nicht möglich, weil Eserin stets mitgefällt wird. Das Eserin wird nach Ihm am besten in Form des Bromhydrats therapeutisch verwendet; es verdient Beachtung, daß es viel leichter zersetzlich ist wie das Calabarin, daß also Gemische beider nach einiger Zeit nur die Wirkung des letzteren (Tetanus hervorrufend) äußern werden.

Bochefontain und Tiryakian (2) haben die physiologischen Wirkungen des *Coniins* untersucht und gefunden, daß es weder ein Muskelgift ist, noch die Thätigkeit des Herzens besonders beeinflusst (3); es scheint die motorischen Nerven nicht mehr als die sensitiven zu beeinflussen. Bei subcutaner Application wirkt es nicht so heftig wie in den Magen gebracht, das Chlorhydrat und Bromhydrat wirken energischer als die freie Base. Die Handelspräparate zeigten verschiedene Wirkung, es rührt dies davon her, daß dem käuflichen Alkaloid bald mehr bald

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 17, 385. — (2) Compt. rend. 98, 1844. —

(3) Pas un poison musculaire ni un poison cardiaque.



weniger einer Base beigemischt ist, welche dem Curare ähnliche physiologische Eigenschaften zeigt.

A. Petit (1) hat über das *Coniin* einige Mittheilungen gemacht. Er fand den Siedepunkt zu  $170^{\circ}$  (nicht corr.). Das spec. Gewicht = 0,846, resp. 0,850 und 0,860 (nach dem Erhitzen auf den Siedepunkt). Drehungsvermögen =  $+ 20,7$ , nach 11 Tagen jedoch =  $+ 10,36^{\circ}$ . Das *saless*. Salz ist wasserfrei und löst sich in 2 Thl. Wasser sowie Alkohol. Das *bromwasserstoffs*. Salz ist gleichfalls wasserfrei und in Wasser leichter wie das vorgehende, sowie in 3 Thl. Alkohol löslich.

Tanret (2) isolirte aus Stamm- oder Wurzelrinde des Granatapfelbaumes in folgender Weise ein neues flüchtiges Alkaloid, das *Pelletierin*. Die grob gestoßene Rinde wird mit Kalkmilch übergossen stehen gelassen, das Ganze hierauf mit Wasser verdünnt und die Lösung wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung vorsichtig mit Säuren bis zur ganz schwach sauren Reaction geschüttelt liefert Salzlösungen, die leicht krystallisiren. Das reine Alkaloid wird aus den Salzen durch Zersetzen mit Potasche und Aufnahme in Aether gewonnen, die Lösung wird sodann im Wasserstoffstrom destillirt, die reine Base geht dabei zwischen  $180$  und  $185^{\circ}$  über. Im vollkommen reinen Zustand sind diese sowie auch ihre Salze ganz farblos, sie färbt sich aber auch bei beschränktem Luftzutritt rasch. Sie hat ölige Consistenz, ist in Wasser, Alkohol, Aether, am leichtesten in Chloroform löslich. Sie ist ein starkes Alkali, fällt schwere Metalle, nicht aber die Erd- und alkalischen Erdmetalle aus ihren Lösungen; die Niederschläge von Zink und Silber sind in überschüssiger Base löslich, nicht so ist es die Kupferfällung. Sie fällt nicht Platinlösung, wohl aber Palladium- und Goldchlorid; letzterer Niederschlag ist leicht löslich und zersetzlich. Mit Salzsäure giebt sie ähnlich wie freies Ammoniak schwere weisse Dämpfe. Ihre Dichte ist bei  $0^{\circ}$  0,999 und bei

(1) Pharm. J. Trans. [8] ③, 649. — (2) Compt. rend. ③③, 1270 und ③④, 858; Pharm. J. Trans. [8] ③, 1028 und ③, 450.

21° 0,985. Mit Wasser mischt sie sich unter Contraction, eine Mischung von 1 Thl. Base und 2,5 Thl. Wasser hat bei 21° die Dichte von 1,021. Das Pelletierin ist rechtsdrehend. In wässriger Lösung ist  $[\alpha]_D = + 8^\circ$ , in Form des reinen Sulfats  $[\alpha]_D = + 15,9^\circ$ . Von Chromsäure wird es eben so leicht angegriffen wie Alkohol. Die Zusammensetzung desselben ist  $C_8H_{13}NO$ . Die Salze sind sehr hygroskopisch, rein weiss wenn sie in trockener Luft krystallisiren, sonst gefärbt, riechen schwach nach der Base, werden leicht sauer und schmecken gleichzeitig bitter und aromatisch. — Das *Chlorhydrat* besitzt die Formel  $C_8H_{13}NO \cdot HCl$ , das Sulfat  $(C_8H_{13}NO)_2H_2SO_4$ . Die Ausbeute ist je nach Art und Frische der Rinden sehr verschieden, 1 kg Rinde lieferte zwischen 3,2 und 15 g des Sulfats.

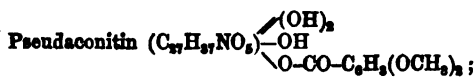
C. R. A. Wright und P. Luff (1) haben das *Pseudoaconitin*, das in *Aconitum ferox* vorwiegende Alkaloid, untersucht. Erst nach sehr sorgfältiger Reinigung, die im Original ausführlich beschrieben ist, wurden übereinstimmende Zahlen erhalten, die dann der Zusammensetzung  $C_{36}H_{49}NO_{13}$  entsprachen. Die Ursache davon ist, dass dem Pseudoaconitin ein Zersetzungsproduct desselben, das *Apopseudoaconitin*, hartnäckig anhaftet. — Das reine Pseudoaconitin ist in Alkohol und Aether leichter löslich als Aconitin, aus Aether oder besser aus einem Gemisch von Aether und Petroleumgeist krystallisirt es bei langsamer Verdunstung in durchsichtigen Nadeln und sandigen Krystallen, bei rascher hinterbleibt es syrupös. Lufttrocken enthält es 1 Mol. Krystallwasser, das schon bei 80° im Luftstrome, rascher bei 100° unter schwacher Sinterung entweicht. Von Salzen konnte nur das Nitrat krystallisirt erhalten werden  $C_{36}H_{49}NO_{13} \cdot HNO_3 + 3H_2O$ , dessen Krystallwasser bei 100° entweicht. Das Golddoppelsalz  $C_{36}H_{49}NO_{13} \cdot HCl \cdot AuCl_3$  wird durch Fällung schon krystallinisch erhalten, aus heissem Alkohol krystallisirt bildet es Nadelchen, die in kaltem Alkohol unlöslich und wasserfrei sind. Die

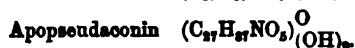
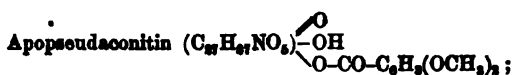
(1) Chem. Soc. J. 33, 151; vgl. JB. f. 1876, 829; Chem. News 37, 67, 245; Pharm. J. Trans. [3] 9, 164; 9, 150; Monit. scientif. [3] 9, 861, 860, 1275.

Lösung des Alkaloidacetats löst auf Zusatz von Quecksilberjodid die Verbindung  $C_{38}H_{49}NO_{13}$ , HJ,  $HgJ_2$  als amorphe Flocken fallen. — Die Base schmilzt bei 104 bis 105° zu einer zähen durchsichtigen Flüssigkeit, ihre Salzlösungen geben mit Kaliumquecksilberjodid und -bromid sehr schwer lösliche, mit Quecksilberchlorid, Tannin, Goldchlorid, Jodjodkalium, Alkalien, Ammoniak und deren Carbonaten nicht allzu schwer lösliche Niederschläge. Längere Zeit auf 105° erhitzt verliert es nicht wesentlich an Gewicht, wird es jedoch auf 135°, resp. als Acetat auf 130 bis 140° erhitzt, dann in Weinsäure gelöst, mit Soda ausgefällt und in Aether aufgenommen, so resultiren amorphe Basen (deren Salze gleichfalls amorph sind), deren Zusammensetzung gleich ist  $2C_{38}H_{49}NO_{13} - 3H_2O$ , resp.  $C_{38}H_{49}NO_{13} - 2H_2O$ . — Pseudaconitin mit alkoholischer Aetznatronlösung auf 100° erhitzt wird entsprechend der Gleichung  $C_{38}H_{49}NO_{13} + H_2O = C_9H_{10}O_4 + C_{27}H_{41}NO_9$  in *Dimethylprotocatechusäure* und in *Pseudaconin* gespalten. Die Ausbeute an ersterer entsprach sehr befriedigend obiger Gleichung, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Säure schmolz bei 177 bis 178° (corr.) und lieferte mit Aetzkali auf 280° erhitzt Protocatechusäure, lieferte Dimethylbrenzcatechin, aus dem mit Jodwasserstoffsäure Brenzcatechin erhalten werden konnte. Die Säure wurde aus kochendem Wasser wasserfrei, aus Aether mit 1 Mol.  $H_2O$  erhalten (1). Das Pseudaconin wird erhalten, wenn die Reaktionsflüssigkeit zur Trockne gedampft, hierauf nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether die oben beschriebene Säure entfernt und der Rückstand dann mit Alkohol erschöpft, letztere abdestillirt und das freie Alkaloid in Aether aufgenommen wird. Es hinterbleibt als firnißartige, doch anscheinend krystallisirbare Masse, die im Wasserbad schmilzt, leicht in Wasser löslich ist, stark alkalisch reagirt, bitter doch nicht ätzend schmeckt. Es unterscheidet sich von seiner Muttersubstanz durch die weit größere Löslichkeit seiner selbst und seiner

(1) Siehe diesen JB. Kaeta Ukimori Matsumoto S. 767.

Niederschläge in Wasser. Es reducirt Silber- und Goldsalze. Seine Salze sind durchgehends amorph. — Wird die Einwirkung des alkoholischen Aetznatrons auf Pseudaconitin bei 140° vorgenommen, so verliert letzteres zunächst 1 Mol. Wasser und das entstehende Anhydrid liefert dann wieder *Dimethylprotocatechusäure* und das *Apopseudaconin*  $C_{27}H_{39}NO_8$ , welches sich von dem um 1 Mol. Wasser reicheren *Pseudaconin* fast nur durch die Zusammensetzung unterscheidet. — Mineralsäuren wirken auch bei grosser Verdünnung und schon in der Kälte gerade so wie Alkalien (auch diese greifen theilweise bei gewöhnlicher Temperatur an), bis 100° aber nur partiell, die Hauptreaction verläuft aber nach  $C_{36}H_{49}NO_{12} = H_2O + C_{36}H_{47}NO_{11}$  derart, daß das Pseudaconitin unter Wasserverlust in das *Apopseudaconitin* übergeht, das nach dem Uebersättigen mit Soda und Ausschütteln mit Aether leicht erhalten werden kann, der ursprünglichen Base sehr ähnlich, nur etwas schwieriger in Alkohol und Aether löslich ist. Lufttrocken enthält es 1 Mol.  $H_2O$ , das bei 100° entweicht; es liefert ein gut krystallisirendes *Nitrat* und ein *Goddoppelsalz*  $C_{36}H_{47}NO_{11} \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , das dem der Muttersubstanz sich vollkommen gleich verhält. Eisessig mit Pseudaconitin auf 100° erhitzt spaltet aus letzterem zunächst 1 Mol.  $H_2O$  ab und acetylirt dann 1 Hydroxyl, so daß das *Acetylpopseudaconitin*  $C_{36}H_{46}(C_2H_5O)NO_{11}$  entsteht, das krystallisirt, lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser enthält, ein gut krystallisirtes Nitrat und Gold-doppelsalz giebt. Dieselbe Verbindung entsteht auch mit Essigsäureanhydrid und wird wie im ersten Falle durch Ausschütteln mit Aether der alkalisch gemachten Reactionsflüssigkeit gewonnen. Mit Alkalien verseift spaltet sie Essigsäure und Dimethylprotocatechusäure ab. — Die Einwirkung von Benzoësäureanhydrid liefert das *Benzoylapopseudaconitin*  $C_{36}H_{46}(C_7H_5O)NO_{11}$ , das gleichfalls lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser besitzt und der vorigen Verbindung sehr ähnlich ist. Die Verfasser stellen für die beschriebenen Körper folgende Formeln auf :

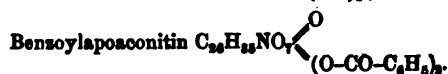
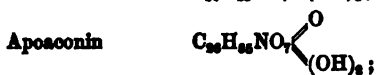
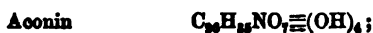




In einer zweiten Abhandlung (1) beschreiben Dieselben das Verhalten des *Aconitins*, dem vorwiegenden Alkaloid in *A. napellus* (2), das die Zusammensetzung  $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{NO}_{11}$  besitzt. Aehnlich wie das *Pseudaconitin* wird auch das Aconitin schon von verdünnten Alkalien und bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, die Reaction verläuft aber am vollständigsten mit alkoholischer Aetznatronlösung. In gleicher Weise wirkt 24 stündiges Erhitzen mit Wasser auf  $140^\circ$ , und ist der Proceß der Gleichung:  $\text{C}_{33}\text{H}_{43}\text{NO}_{11} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{NO}_{11}$  entsprechend derart, daß unter Wasseraufnahme *Benzoësäure* und das *Aconin* gebildet werden. Letzteres ist in Wasser, Alkohol, Alkalien und Chloroform leicht, nicht in Aether, besonders alkoholfreiem löslich, ist amorph wie seine Salze, schmilzt bei  $130^\circ$ , reducirt Gold- und Silbersalze, Fehling'sche Lösung aber erst beim Erhitzen. Sein amorphes *Queck Silberjodiddoppelsalz* hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{NO}_{11}, \text{HJ}, \text{HgJ}_2$ ; das *Sulfat* ist nach  $7(\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{NO}_{11}), \text{H}_2\text{SO}_4$ , das *Hydrochlorid* nach  $3(\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{NO}_{11}), 2\text{HCl}$  zusammengesetzt; letztere zwei Verbindungen dürften Gemische sein. Ein *Golddoppelsalz*  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{NO}_{11}, \text{HCl}, \text{AuCl}_3$  wird als gelber flockiger Niederschlag aus der salzs. Lösung der Base erhalten. Von dem durch einen analogen Vorgang aus Pseudaconitin entstehenden *Pseudaconin* unterscheidet es sich u. a. durch die verschiedene Löslichkeit der durch Alkaloidreagentien entstehenden Fällungen. Obiges Verhalten des Aconitins sowie des Pseudaconitins erinnert an jenes des Cocaïns, das nach Lossen (3) Methylchlorid, Benzoësäure und das Ecgonin, sowie an das des Atropins, das nach Kraut (4) Tropin und Tropasäure liefert. Ver-

(1) Chem. Soc. J. 33, 318; Chem. News 37, 67, 245; Pharm. J. Trans. [3] 9, 164; 9, 150; Monit. scientif. [3] 9, 851, 860, 1275. — (2) JB. f. 1877, 889 und f. 1876, 829. — (3) JB. f. 1865, 451; f. 1862, 376. — (4) JB. f. 1835, 448; f. 1863, 448.

dünnte Mineralsäuren wie concentrirte Weinsäure wirken auf Aconitin ähnlich wie auf das Pseudoaconitin: zum Theil verläuft die Reaction wie sie eben für alkalische Agentien beschrieben wurde, zum Theil wird nur 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  abgespalten und es entsteht das *Apoaconitin*  $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{NO}_{11}$ , das aus Aether krystallisirt erhalten werden kann, ein krystallisirtes Nitrat und ein Hydrobromid der Formel  $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{NO}_{11}$ ,  $\text{HBr} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  liefert. Die freie Base schmilzt bei 185 bis 186° und dürfte höchst wahrscheinlich schon bei der Darstellung des Aconitins durch Zersetzung desselben entstehen und darin der Grund der bisher so verschiedenen gemachten Angaben über das Aconitin zu suchen sein. — Gleichfalls wasserentziehend wirken verdünnte Säuren auf das Aconin; eine salzs. Lösung desselben auf 140° erhitzt lieferte das *Apoaconin*  $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{NO}_{10}$ , von dem das Chlorhydrat  $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{NO}_{10} \cdot \text{HCl}$ , eine amorphe, in Wasser lösliche Verbindung, analysirt wurde, die durch Alkalien nicht gefällt wird. — Durch Erhitzen von Aconitin mit Säureanhydriden wird nur ein Säurerest eingeführt, gleichzeitig aber wie bei der Pseudobase ein Wasser abgespalten und so das *Benzoylapoaconitin*  $\text{C}_{38}\text{H}_{40}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{NO}_{11}$  und das *Acetylapoaconitin*  $\text{C}_{38}\text{H}_{40}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{NO}_{11}$  erhalten, von welchen das letztere aus Aether krystallisirt erhalten werden kann, bei 180 bis 181° (corr.) schmilzt und amorphe Salze bildet; bei seiner Darstellung darf nur bis 100° erhitzt werden, da sonst eine amorphe Base entsteht. Das *Aconin* mit Benzoesäureanhydrid erhitzt liefert gleichfalls *Benzoylapoaconitin*. Die Beziehungen zwischen den beschriebenen Körpern drücken folgende Formeln aus:



Das in der auf S. 900 d. JB. beschriebene *Pseudaconin* verhält sich gegen Säureanhydride ganz gleich dem Aconin, auch aus jenem wurden die ätherificirten Apoderivate, das *Dibenzoylapseudaconin*  $C_{27}H_{37}NO_5 \left\langle \begin{smallmatrix} O \\ (OC_7H_5O)_2 \end{smallmatrix} \right.$  und das *Diacetylderivat* gewonnen, die beide amorph sind, amorphe Salze bilden, von denen das erste fast nicht, das zweite ziemlich leicht löslich in Wasser ist. Beide schmelzen unter  $100^\circ$ . Auch hier werden durch Erhitzen über  $100^\circ$  die zuerst entstandenen Körper weiter zersetzt. Das *Picraconitin* (1)  $C_{31}H_{45}NO_{10}$  spaltet sich in Benzoesäure und das Picraconin  $C_{24}H_{41}NO_9$  und dürfte die Formel  $C_{24}H_{37}NO_9 \left\langle \begin{smallmatrix} (OH)_3 \\ O-CO \end{smallmatrix} \right. . C_6H_5$  besitzen. Wright und Luff besprechen schliesslich Basen, die von Ihnen und Anderen aus den verschiedenen Aconitarten gewonnen wurden und die Sie als Zersetzungsproducte der drei Aconitalkaloide und gleichzeitig als Gemenge ansehen; so die hier beschriebenen, das *Acolyctin* (2) und *Napellin* von Hübschmann (3). Die übersichtliche Darstellung des Verhaltens und des Zusammenhanges der von Ihnen untersuchten Basen siehe in der Originalabhandlung.

B. H. Paul und Ch. T. Kingzett (4) gewannen auf dieselbe Weise wie Wright und Luff aus direct von Japan bezogenem Aconitum eine krystallisirte Base, deren Zusammensetzung mit  $C_{29}H_{45}NO_9$  ermittelt wurde und die in ihrem ganzen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit Wright's Pseudaconitin besitzt, amorphe Salze, aber ein aus Alkohol leicht krystallisirbares Golddoppelsalz liefert. Ausser dieser Base erhielten sie eine nicht krystallisirbare Substanz, die zum Theile wenigstens aus krystallisirtem, an Aconitsäure gebundenem Aconitin bestehen dürfte. An diese Mittheilungen schliesst sich eine Kritik der in diesem JB., oben, mitgetheilten Arbeit von Wright und Luff über Aconitalkaloide und eine den Gegenstand behandelnde Debatte, an der auch Wright Theil nimmt. Nach Paul und King-

(1) JB. f. 1877, 889. — (2) JB. f. 1866, 488. — (3) JB. f. 1857, 416. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 8, 172.

zett soll die Vorschrift von Duquesnel (1), die Sie und Wright im Wesentlichen bei der Gewinnung der Aconitbasen beobachteten, eine unvollständige Ausbeute liefern.

C. R. A. Wright und A. P. Luff (2) unterscheiden folgende Alkaloide des Sabadillsamens: 1) *Cevadin* (Veratrin von Merck (3) und von Schmidt und Köppen (4)); 2) *Veratrin* identisch mit dem Veratrin von Couërbe (5); *Cevadillin*, das Sabadillin von Weigelin und Dragendorff (6), welche theilweise Namensänderung vornehmlich durch die unten beschriebenen Spaltungsproducte der zwei anders benannten Alkaloide begründet wird. Bei Darstellung der Alkaloide wurden alle die Vorrichtungen gebraucht, die sich bei Gewinnung der Aconitbasen als nothwendig erwiesen hatten. Der Sabadillensamen wurde mit Alkohol, dem 1 Proc. Weinsäure zugesetzt war erschöpft, der concentrirte Extract mit Wasser von unlöslichem Harz, sodann mit Soda und Aether von den Alkaloiden befreit, die wieder in wässrige Weinsäure aufgenommen und wieder mit Soda und Aether ausgeschüttelt wurden. Die ätherische Lösung mit Benzolin versetzt liefs eine syrupöse, später theilweise erstarrende Masse fallen; die abgepressten, mit Alkohol gewaschenen und aus demselben wiederholt krystallisirten Krystalle schmelzen bei 205° wie das Veratrin von Merck und liefern verseift nur *Cevadinsäure* und sind *Cevadin*, während die rohe Masse bei der Verseifung auch *Veratrinsäure* giebt. Die durch das Benzolin gefällte, von den Krystallen des Cevadins getrennte syrupöse Masse löst sich in Aether nicht mehr vollständig. — Das Unlösliche wird in Weinsäure gelöst, mit Soda wieder gefällt und rasch mit Aether ausgeschüttelt; wird diefs wiederholt ausgeführt, so erhält man das *Cevadillin*. — Die ätherische Lösung der syrupösen Masse (siehe unten) abermals mit Benzolin versetzt, läfst beim Stehen einen Syrup fallen, der noch einige Cevadinkrystalle enthält; ersterer wird in verdünnter Schwefelsäure

(1) JB. f. 1872, 759. — (2) Chem. Soc. J. 33, 338; Chem. News 33, 346. — (3) JB. f. 1855, 568. — (4) JB. f. 1876, 832; f. 1877, 890. — (5) Ann. chim. phys. [2] 53, 352. — (6) N. Jahresber. Pharm. 33, 94.



gelöst und dann durch Ammoniak die freie Base, das *Veratrin* (von Couërbe) ausgefällt, das durch Verwandlung in das schwer lösliche Nitrat und dann in das krystallinische, beim Trocknen harzig werdende Sulfat gereinigt wird. — Weigelin's *Sabatrin* und *Sabadillin* konnten aus den rückständigen Laugen nicht gewonnen werden. Aus 20 Pfund (englisch) des Samens wurden 60 bis 70 g Rohalkaloide und aus denen 9 g Cevadin, 6 g Veratrin und 3 g Cevadillin erhalten. Die Hauptmasse der Base krystallisirt nicht und ist höchst wahrscheinlich ein nicht krystallisirbares Gemisch der drei genannten Alkaloide. *Cevadin* schmilzt bei 206° (corr.) und ist nach  $C_{33}H_{49}NO_9$  zusammengesetzt, wie Schmidt und Köppen dies für Ihr Veratrin auch fanden (1). Es giebt unkrystallisirbare Salze, das *Golddoppelsalz* kann aus heissem Alkohol indeß leicht krystallisirt erhalten werden, hat die Formel  $C_{33}H_{49}NO_9 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 2 H_2O$  und wird bei 100° wasserfrei. Das Cevadin wird an der Luft opak, ohne aber an Gewicht zu verlieren. Mit Wasser oder besser mit alkoholischer Natronlauge erhitzt wird es nach der Gleichung  $C_{33}H_{49}NO_9 + H_2O = C_5H_9O_2 + C_{27}H_{43}NO_8$  in eine weisse Base, das Cevin und in Methylocrotonsäure gespalten, die identisch ist mit der von Frankland und Duppa (2), sowie mit der Cevadinsäure von Couërbe und von Pelletier und Caventou (3). Die angesäuerte Reactionsflüssigkeit lieferte ein saures Destillat, aus dem ein Barytsalz bereitet wurde, das ferner in's Natronsalz übergeführt, dieses mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt an diesen die Säure abgab, die bei 185 bis 190° destillirte, nach dem Erkalten größtentheils erstarrte, bei 64 bis 65° (corr.) sich verflüssigte. Das Silber- und Kupfersalz gab gut stimmende Zahlen, mit Aetzkali geschmolzen konnte durch fractionirtes Sättigen und Destilliren Propion- und Essigsäure isolirt werden. Das *Cevin* kann aus dem obigen Destil-

(1) Die von Ihnen aufgestellte, nach den gegenwärtigen Anschauungen unmögliche Formel  $C_{34}H_{50}NO_9$  dürfte wohl auf einem Irrthum beruhen, trotzdem die Verfasser sie zu wiederholtenmalen gebrauchen. — (2) JB. f. 1865, 385. — (3) Ann. chim. phys. [2] 11, 69.

lationsrückstand nach dem Alkalischmachen mit Fuselöl extrahirt und nach dem Lösen in Essigsäure auf dieselbe Weise gereinigt werden. Es ist amorph, in Alkohol und Fuselöl leicht, schwierig in Chloroform, fast nicht in Aether löslich, schmilzt bei 145°. Seiner oben mitgetheilten Zusammensetzung entspricht auch das amorphe Quecksilberjodiddoppelsalz  $C_{27}N_{45}NO_3.HJ.HgJ_2$ . Cevadin mit Benzoësäureanhydrid auf 100° erhitzt liefert das *Benzoylcevadin*  $C_{82}H_{48}(C_7H_5O)NO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ , das aus Aether krystallisirt (Cevadin nicht), bei 170 bis 180° schmilzt und ein Gold-doppelsalz  $C_{29}H_{53}NO_{10}HCl, AuCl_3$  liefert. Danach käme dem Cevadin die Formel  $C_{27}H_{41}NO_6 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagup \\ O \end{smallmatrix} . CO . C(CH_3)=C_2H_4$  zu und steht dies wahrscheinlich in nächster Beziehung zum Pseudosconitin (S. d. JB. S. 899). — *Veratrin* (von Couërbe) ist immer amorph, aus Aether gereinigt ist es nach  $C_{27}H_{53}NO_{11}$  zusammengesetzt. Sein *Goldsalz* ist amorph, schrumpft beim Trocknen hornartig ein:  $C_{27}H_{53}NO_{11}, HCl . AuCl_3$ . Das Nitrat ist amorph, das Chlorhydrat und das Sulfat krystallisiren aber, wenn auch schwierig, letzteres war  $(C_{27}H_{53}NO_{11})H_2SO_4 + 10 H_2O$ , mit etwas Neutralsalz verunreinigt. Das Veratrin schmilzt bei 180° (corr.), beim Verseifen liefert es die schon von Körner (1) als Dimethylprotocatechusäure erkannte Veratrinsäure und eine Base, das *Verin*, das in schon oft beschriebener Weise durch Aether ausgezogen und als firnissartige Masse erhalten wird, die schon bei 95° etwa sintert und zwischen 130 und 145° schmilzt und amorphe Salze bildet. Ihre Zusammensetzung ist  $C_{28}H_{45}NO_8$ , das Veratrin ist demnach  $C_{27}H_{45}NO_7 - O - CO . C_6H_5(CH_3)_2$ . — *Cevadillin*; das rohe Alkaloid durch Verwandeln in das Tartrat und Extrahiren mit Aether oder Benzol nach dem Alkalischmachen gereinigt, ist amorph, schwierig in Aether, leichter in Benzol löslich, bei dessen Verdunsten es in amorphen Flocken herausfällt. Seine Zusammensetzung ist  $C_{24}H_{33}NO_8$ , mit der auch das Gold- und das Quecksilberjodiddoppelsalz übereinstimmen; durch Verseifen liefert es eine

(1) JB. f. 1876, 601.

flüchtige Säure, die höchst wahrscheinlich auch *Methylorotonsäure* ist, so daß die Spaltung der Gleichung  $C_{34}H_{53}NO_8 + H_2O = C_5H_9O_2 + C_{29}H_{47}NO_7$  entsprechend vor sich gehen und eine neue Base, das *Cevillin*, entstehen dürfte. — Die unkrystallisirbaren Basen, die in den Mutterlaugen der obigen drei bleiben, bestehen vermuthlich größtentheils aus *Verin* und *Cevin*. Die mitunter beobachteten isomeren Modificationen des Cevadins (*Veratrin*) dürften nicht existiren, sondern unreines oder zer-setztes Cevadin sein. Weigelin's *Sabadillin* dürfte das Cevadillin sein, Sein *Sabatrin* sowie Couërbe's *Sabadillinhydrat* sind Gemische von Zersetzungsproducten.

A. Tobien (1) hat in den Rhizomen von *Veratrum album* und *Lobelianum* der verschiedensten Abstammung nur *Jervin* und das *Veratroidin* von Bullock (2) gefunden, von welchem ersteres in wildgewachsenen Pflanzen reichlicher vorkommt. Die Rhizome wurden mit Wasser, dem auf 2 kg der festen Substanz 36,8 g Phosphorsäure von 1,28 spec. Gewicht zugesetzt wurden, durchfeuchtet, dann mit 95 procentigem Weingeist wiederholt warm extrahirt, die Auszüge im Vacuum abgedampft. Der mit Wasser verdünnte Rückstand schied ein Harz ab, das getrocknet mit Aetzkalk gemengt, mit Wasser befeuchtet und mit Alkohol extrahirt wurde. Der Auszug wurde verdunstet, das rückständige Jervin in Essigsäure gelöst, mit Natriumcarbonat gefällt, wieder in Alkohol gelöst und nochmals derart behandelt, endlich als Nitrat mit überschüssigem Salpeter gefällt und aus demselben durch Zersetzen mit Soda und Verdunsten der alkoholischen Lösung in blendend weissen nadelförmigen Massen gewonnen. In derselben Weise wird das Jervin behandelt, das aus dem Filtrat des oben erwähnten Harzes auf Zusatz von Soda herausfällt. Das Jervin hat die Formel  $C_{27}H_{47}N_3O_8$ , sein Chlorid  $C_{27}H_{47}N_3O_8 \cdot HCl$ , das Sulfat  $C_{27}H_{47}N_3O_8 \cdot H_2SO_4$ ; es ist in Wasser äußerst schwer löslich, in Alkohol leicht, suc-

(1) Inauguraldissertation, Dorpat 1877; Pharm. J. Trans. [3] 9, 808; aus Jahresber. f. Pharmacogn. u. s. w. von Draggendorff 1877, 49. — (2) JB. f. 1876, 831.

cessive schwieriger löslich in Chloroform, Amylalkohol, Benzol, Aether und Petroleum. Jervin muß von concentrirter Schwefelsäure gelb, später gelbgrün gelöst, sein Chlorhydrat von Salpetersäure vorübergehend rosa gelöst werden. Seine Salze müssen noch in Lösung von 1 : 1200 in Wasser durch Salpeter gefällt werden. — Das *Veratroïdin* gewann Tobien aus den Filtraten vom Jervin und dessen Salzen, indem sie mit Aetzkali übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt wurden. Aus seiner essigsauren Lösung wird mit Salpetersäure der Rest von Jervin ausgefällt, das Filtrat nochmals wie beschrieben behandelt. Es kann aus Alkohol und Aether krystallisirt erhalten werden, und zwar leichter wie Veratrin, ist in Wasser beträchtlich, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Amylalkohol und Benzol, nicht in Petroleumäther löslich. Es dürfte nach  $C_{51}H_{78}N_2O_{16}$  oder  $C_{34}H_{37}NO_7$  zusammengesetzt sein. Es wird mit Schwefelsäure und Zucker nicht blau (Veratrin) und unterscheidet sich ferner vom Veratrin, Sabatrin und Sabadillin, mit denen es die Schwefelsäurereaction theilt, dadurch, daß es mit conc. Salzsäure schon in der Kälte roth wird, welche Färbung aber bald verschwindet. Mit Mineralsäuren giebt es keine schwerlöslichen Niederschläge. Aus frischen Rhizomen von *V. Lobelianum* wurden 0,018 bis 0,032 Proc. Veratroïdin, aus solchen von *V. album* 0,02 Proc. gewonnen. Die Zusammensetzung der aus *Veratrum*arten bisher erhaltenen Alkaloïde, die Er als natürliche Gruppe betrachtet, ist: *Veratrin*  $C_{59}H_{96}N_2O_{16}$ , *Veratroïdin*  $C_{51}H_{78}N_2O_{16}$  oder  $C_{34}H_{37}NO_7$ , *Sabatrin*  $C_{51}H_{96}N_2O_{17}$ , *Sabadillin*  $C_{41}H_{66}N_2O_{13}$ , *Jervin*  $C_{37}H_{47}N_2O_8$ .

O. Hesse (1) empfiehlt folgende Formeln der *Alkaloïde des Sabadillasamens* zur Annahme und zwar:

| 1) Sabadillin      | Chlorhydrat             | Salze.                           | Goldchlorid | Sulfat                         |
|--------------------|-------------------------|----------------------------------|-------------|--------------------------------|
| $C_{31}H_{36}NO_7$ | $C_{31}H_{36}NO_7, HCl$ | $C_{31}H_{36}NO_7, HCl + AuCl_3$ |             | $2(C_{31}H_{36}NO_7), H_2SO_4$ |
| 2) Sabatrin        |                         |                                  |             |                                |
| $C_{36}H_{46}NO_9$ | $C_{36}H_{46}NO_9, HCl$ | $C_{36}H_{46}NO_9, HCl + AuCl_3$ |             | $2(C_{36}H_{46}NO_9), H_2SO_4$ |
| 3) Veratrin        |                         |                                  |             |                                |
| $C_{35}H_{41}NO_9$ | $C_{35}H_{41}NO_9, HCl$ | $C_{35}H_{41}NO_9, HCl + AuCl_3$ |             | $2(C_{35}H_{41}NO_9), H_2SO_4$ |

(1) Ann. Chem. 1883, 186.

die mit den Resultaten der bisherigen Analysen von Schmidt und Köppen (1), Merck, und Weigelin (2) recht gut übereinstimmen.

Wird nach R. Schiff (3) *Strychnin* in Salpetersäure eingetragen und nach vollendeter Reaction, bei der reichlich salpetrige Gase entweichen, mit Wasser verdünnt, so fällt ein amorpher Körper heraus, der in Eisessig gelöst nach abermaligem Verdünnen eine neutrale amorphe gelbe Verbindung fallen läßt; kohlensaures Natron fällt sodann eine basische Substanz, vielleicht *Nitrostrychnin*. Wenn Strychnin mit concentrirter Salpetersäure längere Zeit gekocht wird, krystallisirt nach dem Abdampfen eine Säure der Formel  $C_{16}H_{11}N_4O_{16}$  heraus, die oberhalb  $300^\circ$  unter Zersetzung schmilzt und rothe amorphe Salze liefert. Wasserstoffadditionsproducte des Strychnins konnten nicht dargestellt werden. Auf die von Schiff angestellten Vermuthungen über die Natur des Sauerstoffs in den *Chinabasen* und deren Oxyderivate, wie sie von Schützenberger (4) vermittelst salpetriger Säure erhalten wurden, sei verwiesen.

Wird nach H. Gal und A. Étard (5) fein gepulvertes *Strychnin* mit dem zehnfachen Volum kaltgesättigtem Barytwasser in möglichst luftfrei gemachten zugeschmolzenen Röhren durch etwa 40 Stunden auf  $135$  bis  $140^\circ$  erhitzt, so ist beim Öffnen kein Druck bemerkbar. Die durch Kohlensäure vom Baryt befreite und im Kohlensäurestrom filtrirte Flüssigkeit wird im Vacuum abdestillirt. Es fallen schließlich weiße Krystalle heraus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Sie sind *Dihydrostrychnin*  $C_{21}H_{26}N_2O_4$  (= Strychnin  $C_{21}H_{22}N_2O_6$  +  $2H_2O$ ). Dieser neue Körper stellt mikroskopische Prismen dar, ist in Salzsäure leicht löslich, liefert ein gut krystallisirtes Chlorhydrat und ein ebensolches schwer lösliches Tartrat. Die wässerigen Mutterlaugen enthalten noch das *Trihydrostrychnin*  $C_{21}H_{28}N_2O_5$  gleich Strychnin +  $3H_2O$ , das hübsche gelbliche

(1) JB. f. 1876, 882. — (2) Mag.-Dissertation, Dorpat 1871. — (3) Gazz. chim. ital. 8, 82; Chem. News 37, 268; Ber. 1878, 1250 (Corresp.) —

(4) JB. f. 1858, 878. — (5) Compt. rend. 37, 862.

Prismen und ein gut krystallisirtes gelbliches Tartrat liefert. Beide Körper sind ziemlich beständig, in Lösung aber, besonders das Trihydroderivat, außerordentlich veränderlich, so daß bei ihrer Darstellung u. s. w. die Luft möglichst abgehalten werden muß. Beide geben mit Silbernitrat einen Silberspiegel, reduciren Gold- und Platinchlorid unter Violettfärbung. Mit Schwefelsäure und Kaliumchromat geben sie die Strychninreaction nicht. Sie scheinen den Charakter von Aldehyden zu haben, wie auch ihr Verhalten gegen Natriumdisulfit zeigt und sind wahrscheinlich identisch mit dem Oxy- resp. Dioxystrychnin von Schützenberger (1).

R. Röhre (2) hat in Verfolgung einer Beobachtung von R. Fresenius die Producte untersucht, die reducirende Agentien in Salpetersäure-Brucinlösungen erzeugen. 1 Thl. Brucin in 25 Thl. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. gelöst, nach dem Gelbwerden mit überschüssiger Zinnchlorürlösung versetzt, wird wie bekannt rothviolett, die Flüssigkeit entfärbt sich aber nach und nach und setzt wohlausgebildete violette Krystalle ab, die in Salpetersäure unlöslich, in Wasser und den anderen Mineralsäuren mit violetter, in Kalilauge mit grüngelber, durch Säuren violett werdender Farbe auflöslich sind, von Alkohol spärlich, von den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie nicht aufgenommen werden. Dieselben enthalten kein Zinn. Wird anstatt Zinnchlorür Schwefelammonium angewendet, so liefert die anfangs violett gewordene, später rothe Flüssigkeit prachtvolle ziegelrothe glänzende Nadeln, die durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff gereinigt wurden und in kaltem Wasser wenig, leichter in heißem löslich sind, dasselbe sowie Mineralsäuren roth, Kalilauge blau färben. Letztere Lösung wird durch Säuren in Roth, durch Alkalien wieder in Blau verändert. Die Substanz scheint schwefelhaltig zu sein. — Schweflige Säure liefert unter den obigen Umständen ein Product, das dem durch

(1) JB. f. 1858, 878. — (2) Ber. 1878, 741.

Zinnchlorür darstellbaren ähnlich ist. — Schwefelwasserstoff erzeugt einen hellvioletten Niederschlag.

Zu ähnlichen Resultaten kam D. Lindo (1). Er erhielt den violetten Körper, indem Er die Lösung von *Brucin* in Salpetersäure mit überschüssiger schwefliger Säure versetzte, nach einigem Stehen in kleinen Nadelchen. Sie sind in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem Wasser löslich, dürften wahrscheinlich das Nitrat einer Base sein, die auf Zusatz von Alkali freigemacht wird, blau ist, aber bald in einen gelben Körper verändert wird. In nächster Beziehung zu dem violetten Salz steht ein gelbes krystallisirtes Nitrat, das entsteht, wenn *Brucin* und Salpetersäure erwärmt werden; nach dem Erkalten wird es durch zugesetzten Alkohol ausgefällt. Das violette Salz geht in wässriger Lösung schon durch den atmosphärischen Sauerstoff, rascher durch oxydirende Agentien in das zweite über, welches wieder durch Reductionsmittel in die violette Verbindung umgewandelt wird. Das gelbe dürfte das *Cacothelin* von Strecker (2) sein. — In einer zweiten Abhandlung (3) wahrt Lindo mit Bezug auf die obige Arbeit von Röhrle seine Priorität.

W. A. Shenstone (4) kommt bei Untersuchung der Einwirkung von Salpetersäure auf *Brucin* zu ähnlichen Resultaten wie Cowley (5). Nur aus strychninhaltigem *Brucin* konnte Er beim Erhitzen mit Salpetersäure verschiedener Concentration Strychnin nachweisen, nicht bei sorgfältig gereinigtem. Es hängt aber wesentlich von der Concentration der Salpetersäure ab, ob das Strychnin nach beendeter Einwirkung noch nachweisbar ist. Vollständig rein kann das *Brucin* durch fractionirte Fällung erhalten werden, da es durch Strychnin aus seinen Salzen gefällt wird.

W. A. Shenstone's (6) weitere Untersuchung desselben Gegenstandes führte zu den nämlichen Resultaten; in jedem künfti-

(1) Chem. News 37, 98. — (2) JB. f. 1854, 520. — (3) Chem. News 33, 151. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 7, 652. — (5) JB. f. 1876, 828. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 9, 154.

chen Brucin wurde 0,25 bis 1,05 Proc. Strychnin gefunden. Brucin in kochendem Wasser suspendirt, mit etwa der Hälfte der zur Neutralisation nothwendigen Menge Essigsäure versetzt, lieferte so einen Körper, der vielleicht ein Brucinanhydrid ist, vielleicht aber auch dem *Igasurin* von Schützenberger (1) nahe steht. In der *Angusturarinde* fand Er nur sehr geringe Mengen *Strychnin*.

W. Martindale (2) theilt bei Besprechung der Eigenschaften des *Hyoscyamins* eine Darstellungsmethode von Thibaut mit. — Es werden die Samen zuerst mit Schwefelkohlenstoff entfettet, dann mit einer 2 bis 3 procent. Weinsäurelösung in der Kälte 2 bis 3 Tage hindurch behandelt und der Extract dann mit einer Lösung von 15 Thl. Jodkalium und 7,5 Thl. Jod auf 250 Thl. Wasser gefällt. Der gewaschene Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, mit Aetzmagnesia vermischt zur Trockene gebracht (30 bis 35°) und mit Alkohol von 96 Proc. extrahirt. Die alkoholische Lösung abdestillirt, sodann mit Chloroform behandelt, liefert das Alkaloid an letzteres ab. Durch Verdunsten der Lösungsmittel erhält man die krystallisirte Base, die durch Lösen in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure, Schütteln mit Chloroform von Unreinigkeiten befreit, sodann durch Füllen mit Potasche, Aufnehmen in Chloroform und Verdunstenlassen völlig rein erhalten wird. Das *Hyoscyamin* schmilzt bei 90°, es hat einen schwachen Geruch, scharfen bitteren Geschmack. Die weiteren Mittheilungen ersehe man in der Originalabhandlung, ebenso eine Entgegnung von R. Lawson (3).

F. Moles (4) bespricht die Darstellung des *Colchicins*.

H. C. Wood (5) isolirte aus den in Texas gewonnenen Bohnen von *Saphora speciosa* ein neues Alkaloid, das *Saphorin*, indem Er sie mit Alkohol extrahirte, den filtrirten Extract mit Salzsäure ansäuerte, abdampfte, hierauf alkalisch machte und

(1) JB. f. 1858, 374; f. 1854, 524. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 7, 471. —

(3) Ebendasselbst [3] 7, 507. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 8, 649. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 8, 1047.



mit Chloroform ausschüttelte. Das in Chloroform übergegangene Alkaloid wurde durch Abdampfen, Aufnahme in verdünnte Säure und oftmalige Wiederholung dieser Operationen gereinigt. Es ist im reinen Zustand eine durchsichtige Flüssigkeit von alkalischer Reaction, löslich in Wasser, sowie in Aether und Chloroform. Das Chlorhydrat und Chloroplatinat krystallisiren sehr gut. Das Alkaloid mit verdünnter Säure versetzt trübt sich anfangs von ausgeschiedenem basischem Salz, das in mehr Säure wieder löslich ist. Charakteristisch ist die blauröthe Färbung, die Eisenchlorid mit der Alkaloidlösung (freie Base oder Salz?) liefert.

Tanret (1) beschreibt eine *Darstellungsmethode des Ergotins* (2). Nach dieser wird fein gepulvertes Mutterkorn mit 95 grädigem Alkohol erschöpft, der Auszug mit Aetznatron schwach alkalisch gemacht, im Wasserbad abdestillirt, der Rückstand mit viel Aether behandelt, der Aether durch Wasser sodann von einer in ihm gelösten seifenartigen Masse befreit. Der Aether wird hierauf mit einer wässerigen Citronensäurelösung geschüttelt, die mit Aether gewaschene Citratlösung hierauf durch Potasche zersetzt, das frei gewordene Alkaloid in Aether aufgenommen, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, schliesslich abdestillirt. Beim Beginn einer Trübung wird in eine Schale entleert, in der dann bald *krystallisirtes Ergotin* anschießt; eine zweite Concentration liefert noch etwas desselben, die Mutterlauge enthält *unkrystallisirtes Ergotin*. 1 kg Mutterkorn liefert derart bis 1,2 g Ergotin, von dem etwa ein Dritttheil krystallisirt. Tanret weist nach, daß beide Alkaloide, das krystallisirte und das amorphe, gegen verschiedene Reagentien sich gleich verhalten, auch sonst gleiche Eigenschaften besitzen, daß das amorphe nur im Allgemeinen löslicher ist. Die krystallisirte Base geht unter Einfluß von Licht und Wärme außerordentlich leicht in die amorphe über. Die Zusammensetzung

(1) Compt. rend. 88, 888; Pharm. J. Trans. [8] 2, 249. — (2) JB. f. 1877, 948; f. 1876, 884; f. 1875, 782.

der ersteren wurde mit  $C_{25}H_{40}N_4O_6$  ermittelt, die des *Chlorhydrats* und der *Bromwasserstoffsäureverbindung* mit  $C_{25}H_{40}N_4O_6HCl$ , resp.  $C_{25}H_{40}N_4O_6HBr$  (1). Die Salze des amorphen Ergotinins geben ähnliche Zahlen. Die zwei Salze sind auch amorph, wenn sie aus krystallisirter Base dargestellt sind. Letztere scheint nur das Sulfat und Lactat krystallisirt liefern zu können.

T. Blum berg (2) lieferte eine ausführliche Abhandlung über das *Ebolin* (3), *Ergotin* (4) und *Pikrosclerotin* (5), deren hauptsächlichstes Ergebniss, dass die erstgenannten zwei Basen identisch sein dürften.

A. W. Gerard (6) hat aus einer australischen Drogue, *Pituri* oder Pitchere genannt, die Blätter und Zweige darstellte, ein Alkaloid, das *Piturin*, dargestellt, das mit den gewöhnlichen Reagentien Niederschläge liefert, löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform ist, dessen Nitrat und Chlorhydrat nicht krystallisiren, aber neutrale Reaction besitzen.

Th. Sachs (7) hat das *Curarin* untersucht und zunächst gefunden, dass das krystallisirte Curarinsulfat von Preyer (8) im Wesentlichen aus Calciumphosphat und -carbonat mit etwas organischer Verunreinigung bestand. Curarin wurde von Ihm aus Curare derart dargestellt, dass letzteres mit kaltem Wasser verrieben, filtrirt und so 75 Proc. löslicher Bestandtheile gewonnen wurden. Die eingetrocknete Lösung wieder in Wasser aufgenommen und mit Kaliumquecksilberjodid versetzt, liefert einen das Curarin haltenden Niederschlag, der durch  $SH_2$  zersetzt, dann mit Bleiacetat gefällt und so in Curarinacetat verwandelt wurde. Letzteres liefert mit Natriumplatinchlorid einen gelben voluminösen, äusserst leicht zersetzlichen Niederschlag, der rasch

(1) Die mit 4 Atomen N dürfte wahrscheinlich die richtige sein, da für selbe die berechneten und die bei der Analyse gefundenen Werthe angeführt sind. Es ist ein etwas grober Schreib- oder Satzfehler, dass die Ergotin-formel einmal 4, einmal 2 N enthält. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 2, 23, 66, 147. — (3) JB. f. 1869, 797. — (4) JB. f. 1867, 766. — (5) JB. f. 1877, 944. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 2, 252. — (7) Ann. Chem. 129, 254. — (8) JB. f. 1865, 455.

violett wird und in ganz zersetztem Zustand allerdings die von Preyer ermittelte Zusammensetzung hat. Dasselbe tritt ein, wenn salzsaures Curarin in Anwendung kommt. Die gewöhnlichen Alkaloidreagentien liefern zum Theil charakteristische Reactionen, die in der Originalabhandlung genauer beschrieben sind. Hier sei nur erwähnt, daß das Curarin mit Schwefelsäure sich roth und nicht, wie Preyer behauptet, blau färbt. Sachs fand, daß im Curare, dessen Qualität Er übrigens sehr verschieden gefunden hat, das Curarin an Schwefelsäure und nicht wie Roulin und Boussingault behaupten an Essigsäure gebunden ist. Die Analyse der Pikrinsäureverbindung lieferte Zahlen, die zur Formel  $C_{24}H_{33}N_4O_7$  stimmen; aus diesen berechnet Sachs die Formel des Curarins mit  $C_{12}H_{16}N_2$ , während die Analyse der Curarinquecksilberjodverbindung ein kleineres Mischungsgewicht vermuthen ließe.

G. Fraude (1) hat aus der Rinde der *Aspidosperma Quebracho* (2) durch Auskochen mit 2procentiger Schwefelsäure einen dunkelbraunen bitterschmeckenden Auszug erhalten, der mit Bleiacetatlösung von Gerbsäuren und Farbstoffen befreit, nach dem Entbleien mit Natriumcarbonat versetzt einen Niederschlag lieferte, der wiederholt in Alkohol gelöst, mit Thierkohle behandelt und heifs mit etwa dem gleichen Volum Wasser versetzt, kleine weisse prismatische Krystalle lieferte, die leicht in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Wasser sind. Dieser neue Körper, das *Aspidospermin*, schmilzt bei 205 bis 206°. Bei stärkerem Erhitzen wird er unter Entwicklung entfernt acroleinartig riechender Dämpfe zersetzt, mit Kali geschmolzen riecht er nach Thierbasen. Sein salz- und schwefels. Salz sind in Wasser leicht löslich und schmecken bitter wie Chininsalze. Sublimatlösung fällt weifs flockig, Phosphorwolframsäure weifs amorph. Das Alkaloid in sehr wenig Salzsäure gelöst und mit conc.

(1) Ber. 1878, 2189. — (2) Auf die von Schickendans über das Vorkommen des Quebrachobaumes und die von Dingler über die pharmacognostischen Eigenschaften der Rinde beigefügten Mittheilungen siehe die Originalabhandlung.

Platinchloridlösung versetzt, liefert eine krystallinische Doppelverbindung, deren wässrige Lösung sich leicht zersetzt. Fraude hält es noch für ungewiß, ob dem Aspidospermin die Formel  $C_{72}H_{30}N_2O_2$  oder die  $C_{72}H_{28}N_2O_2$  zukommt und dem Platinsalz die entsprechenden  $(C_{72}H_{31}N_2O_2)_2PtCl_6$ , oder  $(C_{72}H_{29}N_2O_2)_2PtCl_6$ , auf welche die ausgeführten Analysen in gleicher Weise stimmen.

F. Selmi (1) hat Seine Erfahrungen über die *Cadaveralkaloide*, die Er *Ptomaine* nennt, in einer ausführlichen Schrift (2) zusammengefaßt, die in praktischer Beziehung insbesondere auf das Verhalten derselben bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen hinweist, den Unterschied zwischen denselben und den ihnen sehr ähnlichen Pflanzenalkaloiden (Coniin, Morphin, Codein, Atropin und Delphinin) behandelt, dann die durch das Bekanntwerden der Ptomaine nothwendig gemachten Vorsichtsmaßregeln bei Auffindung von Pflanzenbasen in Cadavern erörtert. — Aus Leichen, deren Verwesung in Folge der Anwesenheit von Arsen trioxyd nach etwa einem Monat noch wenig vorgeschritten war, isolirte F. Selmi (3) ein *krystallisirendes* Cadaveralkaloid, das in Aether löslich ist, krystallisirte Salze bildet und auf Frösche giftig wirkt. Es ist frei von Phosphor und Arsen, wird durch Salpetersäure sehr schwierig zerstört und seine Reactionen, die Selmi ausführlich beschreibt, sind mit jenen, die für die bekannteren giftigen Pflanzenalkaloide charakteristisch sind, nicht zu verwechseln.

#### Kohlenhydrate, Glycoside.

O. Hesse (4) hat den Schmelzpunkt des vollkommen reinen *Honigsuckers* bei  $83^\circ$  gefunden und constatirt, daß der

(1) Ber. 1878, 808 (Corresp.); Monit. scientif. [3] S. 499. — (2) *Sulle ptomaine od alcaloidi cadaverici e loro importanza in tossicologia*. (Bologna 1878.) — (3) Ber. 1878, 1888 (Corresp.). Atti dei Lincei. Vol. II; Monit. scientif. [3] S. 1400. — (4) Ann. Chem. 1892, 169.

Verflüssigungspunkt der *Glucose* verschiedener Abstammung nie ganz constant, immer aber innerhalb der Temperaturgrenzen 80 bis 84° gelegen ist. Der Stärkesucker b (1), dessen Schmelzpunkt bei 76° beobachtet wurde, stimmte nach der Reinigung aus Alkohol und Wasser mit dem Honigsucker in jeder Beziehung überein. Die Glycoselösungen verlieren, längere Zeit an der Luft erwärmt, an Rotationsvermögen, wie an Zucker der  $\beta$ -Modification beobachtet wurde. Das Glycoseanhydrid geht, wie das Verhalten gegen das polarisirte Licht lehrt, beim Schmelzen in die  $\beta$ -Modification über. Die geschmolzene Glycose in Wasser gelöst krystallisirt dann wieder als  $\alpha$ -Zucker. Die von Anthon (2) beobachtete Existenz einer halbgewässerten Glycose  $C_6H_{12}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$  erklärt Hesse dadurch, daß sich aus sehr concentrirten Lösungen neben dem Glycosehydrat mitunter auch derbe Krystalle des Anhydrids abscheiden können, wie Er in einem Falle beobachtet hat.

O. Hesse (3) benennt *Phlorose* den Zucker, welcher durch Zersetzung des Phloridins mittelst Schwefelsäure nach dem Verfahren von Schiff gewonnen wird. Der wiederholt aus Alkohol krystallisirte Zucker ist lufttrocken nach  $C_6H_{12}O_6 + H_2O$  zusammengesetzt, verliert sein Krystallwasser schwierig bei 80° vollständig bei 100°, schmilzt im Mittel bei 74° und besitzt daselbe Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung wie *Glucose*. Phlorose giebt unter keinen Umständen ein krystallisirendes Anhydrid, dreht auch das polarisirte Licht nur etwa  $\frac{5}{6}$  mal so stark wie die Glucose, mit der sie also nicht identisch sein kann. Hesse läßt es vorläufig unentschieden, ob der nach dem Verfahren von Stas aus dem Phloridzin erhaltbare Zucker Phlorose sei oder nicht.

Nach H. Morin (4) wird Saccharose, unter gewissen Bedingungen mit Wasser geschmolzen, in eine glasige Masse verwandelt, die bei langsamer Abkühlung prismatische Krystalle

(1) JB. f. 1875, 182. — (2) JB. f. 1859, 786. — (3) Ann. Chem. 192, 172. — (4) Compt. rend. 98, 1088.

enthält, bei sehr rascher Kühlung aber vollkommen durchsichtig bleibt, sehr hart und außerordentlich spröde ist. Der Gehalt an Saccharose und reducirendem Zucker ist von Dauer und Temperatur des Schmelzens abhängig, der Wassergehalt, durchschnittlich 3,28 Proc., soll aber constant sein. Die geschmolzene Saccharose, die beim Erwärmen unter Wärmeentwicklung krystallinisch wird, eignet sich nach Morin zur Demonstration jener Erscheinung. Morin bestätigt die Angabe von Mitscherlich über die Umwandlung der Saccharose bei hoher Temperatur und bestimmte den Gehalt an unverändertem Zucker sowie an gebildetem reducirendem an Proben, die unterhalb 160° verschiedene Zeit bei verschiedenen Temperaturen gehalten werden, wobei sich selbstverständlich die Umsetzung als direct proportional jenen beiden Größen erwies.

E. Maumené (1) beschreibt unter dem Namen *Diéssäure* (*Acide diéthyque*) ein Oxydationsproduct des *Zuckers*, erhalten bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat. Das Kalisalz derselben ist in großen Prismen erhaltbar; seine wässrige Lösung wird nur von Bleiszucker gefällt, reducirt Gold- und Silbersalze und liefert leicht Doppelsalze. Die Zusammensetzung der freien Säure ist  $C_2H_4O_4$ , die des Kalisalzes  $C_2H_3KO_4$  und die Entstehung des letzteren der Gleichung entsprechend  $C_{12}H_{22}O_{11} + 6 MnO_4K = 6 C_2H_3KO_4 + 3 Mn_2O_3 + 2 H_2O$ . Maumené wirft selbst die Möglichkeit auf, daß diese Seine Säure Glyoxylsäure sein könnte.

H. Pellet (2) untersuchte, durch welche Einflüsse die Umwandlung der *Saccharose* in *Invertzucker* vor sich gehe und kommt durch seine Versuche zu dem Resultate, daß die Inversion reiner Zuckerlösungen durch Erhitzen herbeigeführt werde, durch die Gegenwart von Glucose begünstigt wird, vorausgesetzt, daß nicht concentrirteste Lösung von Saccharose vorliegt, daß mineralische Salze, wie Kaliumnitrat und Chlorid, die Inversion bedeutend begünstigen, organische Salze schwache

(1) Bull. soc. chim. [2] 30, 99. — (2) Ann. chim. phys. [5] 12, 394.

Wirkung aufsern. Die organischen Salze waren solche, die durch Fällen einer Melasselösung mit Bleiacetat, Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Abstumpfen der sauren Lösung mit einem Gemisch von 4 Thl. Kalium- und 1 Thl. Natriumcarbonat gewonnen waren. Im Allgemeinen ist die in verdünnten Zuckerlösungen invertirte Procentmenge von Saccharose weit bedeutender als in concentrirten. Die Glucose der Raffinagemelassen ist durch das Zusammenwirken der genannten Mittel gebildet.

Durin (1) stellte durch directe Versuche fest, daß die Umwandlung der Saccharose der Zuckersäfte in Glucose nicht Wirkung eines fermentösen Processes, sondern auf reine chemische Actionen zurückzuführen sei, durch die bloße Wirkung der Wärme beschleunigt werden könne. Die Anwesenheit fertig gebildeter Glucose ist ohne Einfluß, dafür die Reaction der Lösung von Wichtigkeit; alkalische Lösungen verändern sich weit schwieriger.

U. Gayon (2) hat den Nachweis, daß der in Rohrzuckern und Melassen enthaltene *inactive Zucker* (3) kein Individuum, sondern ein Gemenge von Dextrose und Levulose sei, in folgender Art erbracht. Er fand, daß der *Mucor circinnelloides* wohl die Gährung der Glucosen, nicht aber die Inversion der Saccharose bewirken könne, daß er ferner die Dextrose leichter als die Levulose in Gährung versetze. Eine Reihe von Versuchen, ausgeführt mit Rohrzucker, mit dem aus solchem durch Waschen erhaltenen Syrup und mit Melassen zeigte, daß nach dem Einsäen des *Mucor* der reducirende Zucker nach und nach abnehme, daß das Drehungsvermögen der Lösung anfangs auch falle, dann aber wieder steige um die ursprüngliche Größe einzunehmen, was dafür spricht, daß der scheinbar inactive Zucker ein Gemenge der beiden entgegengesetzt drehenden Zuckerarten im richtigen Verhältnisse sei. Die besondere Wirkung des *M. circinnelloides*

(1) Compt. rend. 87, 754. — (2) Compt. rend. 87, 407. — (3) JB. I. 1876, 841, 842.

auf Glucose könnte zur Gewinnung der Saccharose aus Melassen anwendbar sein.

H. Fudakowski (1) hat die beiden von Ihm (2) erhaltenen, aus dem *Milchsucker* entstehenden Zuckerarten näher untersucht. Den von Ihm schon früher (3) als Lactoglucose und als identisch mit Traubenzucker bezeichneten Zucker hat Er als solchen vollkommen bestätigen können. Den zweiten, *Galactose* benannt, der aus 98 Proc. Alkohol in wasserfreien Prismen anschießt, die strahlig zu Körnern gruppirt sind, hat Er genauer untersucht. Derselbe löst sich bei 20° in 167 Thl. 85 procent. Alkohol; 1 Mol. dasselben reducirt 4 Mol.  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  und dem entsprechend auch Cyanquecksilber (Lactoglucose 5 Mol.  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ). Er schmilzt lufttrocken bei 118 bis 120°, bei 100° getrocknet erst bei 142 bis 144° (Lactoglucose bei 70 bis 71°, resp. 132 bis 135°). Galactose mit der 6 bis 8fachen Menge Essigsäureanhydrid während 24 Stunden auf 160° erhitzt lieferte eine gefärbte Flüssigkeit, die mit Wasser versetzt einen pechartigen, bald fester werdenden Körper fallen liefs, der wiederholt in Alkohol gelöst, mit Thierkohle behandelt und mit Wasser gefüllt und gewaschen endlich in eine gummiähnliche hellgelbe Masse von bitterem Geschmack überging, die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet bei 62° weich wurde und bei 66 bis 67° schmolz (der aus Lactoglucose durch dasselbe Verfahren erhaltene Körper erweicht bei 47°, schmilzt bei 51°). Das *Galactoseacetylderivat* ist nach Elementaranalyse und Acetylbestimmung (durch Schiff) eine *Pentacetylgalactose*  $\text{C}_6\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5\text{O}_6$ . *Galactose* in Methylalkohol gelöst liefert mit methylalkoholischer *Barytlösung* einen weissen amorphen Niederschlag, der im Vacuum über Kalk getrocknet Zahlen liefert, die der Formel  $4(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)\text{Ba}_2 \cdot \text{BaO}$ , also ganz der entsprechenden Glucoseverbindung von Péligot (4) entsprechen. Während reiner Milchsucker mit 2 Thl. Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht 13,01

(1) Ber. 1878, 1069; Bull. soc. chim. [2] 30, 433 (Corresp.). —

(3) JB. f. 1876, 841. — (8) Ebendaselbst. — (4) Gerhardt, Traité chim. org. 3, 547.



Proc. Schleimsäure lieferte, gewann Er bei derselben Behandlung aus Galactose 49,35 Proc. der Säure, wonach die Galactose 26,36 Proc. des gebrauchten Milchzuckers ausmachen würde. Die Galactose liefert mit *Chlornatrium* krystallisirende Verbindungen, wird aus sehr verdünnten (0,5 procentigen) Lösungen durch ammoniakalisches Bleiacetat nur unvollständig, sehr vollständig aber durch alkoholische Kalilösung aus einer siedend gesättigten Lösung in 90 Proc. Alkohol gefällt. Sie löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe und verhält sich zu ammoniakalischer Silberlösung, basischem Wismuthnitrat, zu Indiglösung, zu Pikrinsäurelösung und mit verdünnter Natronlauge erhitzt genau so wie Glucose. — Fudakowski hat außerdem gefunden, daß der von G. Meissner (1) im Ochsenherzen aufgefundene Zucker, den Er in ganz frischen Herzen nur spurenweise, in weniger frischen zu 0,0043 Proc. neben 0,0316 Proc. Inosit auffand, keine Schleimsäure liefert. Dasselbe negative Resultat wurde erhalten, als Leinsamenschleim, dargestellt nach dem Verfahren von Kirchner und Tollens (2), mit künstlichem Magensaft behandelt und der resultirende Zucker wie oben mit Salpetersäure behandelt wurde. Er fand auch bestätigt, daß, wie Scheibler (3) angiebt, die beiden Spaltungsproducte der Arbinsäure keine Schleimsäure liefern. Nach Fudakowski werden Pflanzenschleim und Gummi schon durch künstlichen Magensaft in Zucker übergeführt. Durch Versuche, die die Originalabhandlung detaillirt enthält, fand Er ferner, daß bei eben genannter Einwirkung Pepsin die Zuckerbildung fördert, Pankreasferment jedoch nicht. — Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf *Dulcit* erhielt Er einen gleich den Glucosen reducirenden Körper, der in Alkohol leicht löslich, optisch unwirksam ist und der von Carlet (4) erhaltenen Traubensäure entspricht, entstanden nach der Gleichung :



(1) JB. f. 1862, 582. — (2) JB. f. 1875, 799. — (3) JB. f. 1872, 829. — (4) JB. f. 1860, 249.

Tanret und Villiers (1) haben den *Inosit*, aus dem Muskelfleische und den grünen Erbsen, mit dem aus den Blättern des Nußbaumes von Ihnen dargestellten *Nucit* (2) krystallographisch verglichen und gefunden, daß vollständige Identität vorliegt. Die erhaltenen Daten stimmten mit jenen, die Zepharovich (3) über den *Inosit* mittheilt, den Gintl (4) aus den Blättern von *Fraxinus excelsior* erhielt, gleichfalls überein. Sie fanden ferner, daß der *Inosit* auch in den Pflanzen von einem gährungsfähigen und Fehling'sche Lösung reducirenden Zucker begleitet ist, weshalb nach Ihnen der *Inosit* ein Umwandlungsproduct der Glucose sein könnte. Ihre frühere Ansicht (5) über die Verschiedenheit der unter dem Namen *Inosit* aus verschiedenen Pflanzen dargestellten Zucker ist somit widerrufen.

W. J. Lewis (6) untersuchte die Krystallformen des *Inosits* und *Quercits*. Ersterer ist monoklin und bei ihm beobachtete er die Flächen 010, 110, 210, 410, 101,  $\bar{1}01$ , 012. Das Achsenverhältniß wurde mit  $a:b:c = 1,0802:1:0,7869$  gefunden. Die Formen des *Quercits* sind 100, 110, 001, 011,  $\bar{1}01$ , sein Achsenverhältniß  $a:b:c = 1:1,241:0,95$ . Siehe diesen JB. S. 545.

G. Wolfram (7) hat eine große Zahl von Proben *nitrierter Cellulose* von ihm unter den verschiedenartigsten Verhältnissen dargestellt, untersucht und gelangt zu folgenden Resultaten. Es giebt vier *Nitroverbindungen* der *Cellulose*: 1) *Pentanitrocellulose*  $C_6H_5(NO)_5O_5$ ; 2) *Tetranitrocellulose*  $C_6H_4(NO)_4O_5$ ; 3) *Trinitrocellulose*  $C_6H_3(NO)_3O_5$  und 4) *Dinitrocellulose*  $C_6H_2(NO)_2O_5$ ; mit der Menge der Schwefelsäure, der Concentration der Salpetersäure, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur steigt die Zahl der eintretenden Nitrogruppen, letzterer Umstand bedingt auch die Schnelligkeit der Einwirkung, die Structur u. a. physikalische Eigenschaften der Nitrocellu-

(1) Compt. rend. 66, 486. — (2) JB. f. 1877, 902. — (3) JB. f. 1868, 800. — (4) Ebendaselbst. — (5) JB. f. 1877, 902. — (6) Phil. Mag. [3] 5, 140 und 141. — (7) Dingl. pol. J. 226, 46, 143.

losen. Die durch Nitrirung entstehenden Producte sind meistens Gemenge der oben genannten Nitrirungsstufen, können nur unvollständig durch Lösungsmittel getrennt werden, nur die Pentaverbindung ist leicht rein darstellbar. Nitroverbindungen, die mehr als 41,89 Proc. NO liefern, enthalten freie Salpetersäure, solche mit unter 22,22 Proc. NO unveränderte Cellulose. Sehr concentrirte Salpeterschwefelsäure wirkt auf Cellulose verschiedener Abkunft in gleicher Weise ein, nicht aber schwächere Säuregemische. Je leichter eine Faser durch Schwefelsäure pergamentisirt wird, desto schwieriger wird sie nitrirt und umgekehrt. Die Löslichkeit der Nitrocellulosen ist schließlic nicht nur von der Zusammensetzung, sondern auch von der Structur derselben wesentlich abhängig. Auf die zahlreichen Details muß verwiesen werden.

Musculus and Gruber (1) nehmen als Zwischenglieder der Einwirkung von *Diastase* oder *verdünnter Schwefelsäure* auf *Stärke*, zwischen letzterer und der Glucose an :

|                                             | Drehungsvermögen                            | Reductions-fähigkeit | Färbung durch Jod  |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------|--------------------|
| Lösliche Stärke                             | + 218°                                      | 6                    | in Lösung weinroth |
| Wird durch Diastase sehr leicht angegriffen |                                             |                      |                    |
| Erythroextrin                               | Der Hauptbestandtheil des käuflichen Dex-   |                      | fest blau          |
| (von Brücke)                                | trins ist stets löslich in Wasser, wird von |                      | immer roth         |
|                                             | Diastase sehr leicht angegriffen            |                      |                    |
| Achroodextrin $\alpha$                      | + 210°                                      | 12                   | nicht              |
|                                             | Diastase wirkt schwierig ein                |                      |                    |
| Achroodextrin $\beta$                       | werden + 190°                               | 12                   | "                  |
| Achroodextrin $\gamma$                      | durch + 150°                                | 28                   | "                  |
|                                             | Diastase + 150°                             | 66                   | "                  |
| Maltose                                     | gar nicht + 56°                             | 100                  | "                  |
| Glucose                                     | angegriffen + 56°                           |                      | "                  |

Mit fortschreitender Umwandlung nimmt das Drehungsvermögen ab, die Reductionsfähigkeit zu. Die Verfasser erklären den gesammten Proceß durch die Annahme, die Stärke sei  $(C_6H_{10}O_5)_n$ ; bei der Einwirkung von Diastase wird in jeder Phase unter Wasseraufnahme Maltose abgespalten und ein neuer Körper

(1) Compt. rend. 88, 1459; Zeitschr. physiol. Chem. 2, 177.

$(C_6H_{10}O_5)_n$  mit kleinerem Index (die verschiedenen Dextrine) gebildet, der abermals Maltose abspaltet u. s. w., bis das  $\gamma$ -Dextrin unter bloßer Wasseraufnahme in Maltose übergeht, die wieder Wasser aufnimmt und Glucose bildet. — Ausführlicher ist die Arbeit in Zeitschr. physiol. Chem. mitgetheilt, aus der noch nachzutragen ist, daß bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke neben viel Maltose wenig Traubenzucker gefunden wurde, bei Einwirkung von Schwefelsäure bildet sich letzterer in größeren Mengen. Die in beiden Fällen entstehenden Dextrine sind verschieden. Das durch Diastase entstehende wird von diesem Agens weiter nicht mehr angegriffen, das durch Schwefelsäure gebildete lieferte mit Diastase Zucker. Ob dies oder jenes der beschriebenen Dextrine entsteht, beruht auf ziemlich subtilen Bedingungen, welche die Originalabhandlung detaillirt mittheilt.

Lescoeur und Morelle (1) haben das *Inulin* aus Alantwurzel, aus der Wurzel der Cichorie und den Dahlien dargestellt und vollkommen identisch gefunden. Das Drehungsvermögen war bei gewöhnlicher Temperatur allerdings nicht gleich ( $\alpha = -32^\circ$  für jenes aus den Alant- bis  $-26^\circ$  für das aus Dahlienwurzel), wurde aber für alle zwischen  $-35$  und  $37^\circ$  gefunden, als heiße concentrirte Lösungen in Anwendung kamen, obgleich Sie früher constatirten, daß das Drehungsvermögen der wässerigen Lösungen sich bei Temperaturerhöhung so gut wie nicht ändere. Unter Einhaltung möglichst gleicher Bedingungen zeigten im Laurent'schen Apparat :

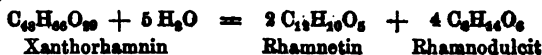
|                        |                             |
|------------------------|-----------------------------|
| Inulin aus Alantwurzel | $(\alpha)_D = -36,56^\circ$ |
| „ „ Dahlienwurzel      | $(\alpha)_D = -36,57^\circ$ |
| „ „ Cichorienwurzel    | $(\alpha)_D = -36,18^\circ$ |

Eben so gleich fanden Sie das Verhalten der Inuline gegen Essigsäureanhydrid. Alle drei lieferten mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid und der doppelten von Eisessig erhitzt durch Aether fällbares *Triacetylinulin*  $C_{18}H_{17}O_{16}(C_2H_5O)_3$  und in Aether lösliches *Tetracetylinulin*  $C_{18}H_{16}O_{10}(C_2H_5O)_4$ .

(1) Compt. rend. 87, 216.

Letzteres entsteht auch durch viertelstündiges Kochen von Inulin mit der doppelten Menge Eisessig. Wird die dreifache Menge genommen und eine halbe Stunde gekocht so entsteht immer *Pentacetylulin*  $C_{12}H_{15}O_{10}(C_2H_5O)_5$ . Das Inulin besitzt schwach saure Eigenschaften. Mit Aetzkali, Aetznatron, Aetzkalk geht es durch Alkohol fällbare Verbindungen ein, die gummiartig sind und sowohl durch Kohlensäure als auch durch viel Wasser zersetzt werden. Die *Kaliumverbindung*, welche aus allen drei Inulinsorten dargestellt wurde, besaß ein Drehungsvermögen von etwa  $-33^\circ$ .

C. Liebermann und O. Hörmann (1) haben *Amasia-Gelbbeeren* (*Rhamnus infectorius*) mit dem  $2\frac{1}{2}$  bis 3fachen Gewicht Alkohol (90 Proc.) etwa einen Tag lang gekocht und aus dem Filtrat beim Verdunsten zuerst ein harziges, nicht näher beschriebenes *Glucosid*, dann hellgelbe blumenkohlähnliche Massen von *Xanthorhamnin* erhalten, die aus Alkohol gereinigt wurden. Letzteres ist unzweifelhaft identisch mit dem  $\alpha$ -Rhamnegin von Schützenberger (2) und dem Rhamnegin von Lefort (3). Die Ausbeute betrug 6,2 Proc. harziges und 6,1 Proc. krystallisiertes Glycosid. Das Rhamnoxanthin ist sehr leicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich, nicht in Aether, Benzol und Chloroform. Am deutlichsten krystallisirt es aus einem Gemisch von Wasser, Alkohol und Aether. Es vergäht nicht mit Hefe, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wird es leicht, schwieriger von Essigsäure, in Zucker, dem *Rhamnodulcit* und in *Rhamnetin* gespalten. Mit Beziehung auf diesen Zerfall dürfte es die Formel  $C_{48}H_{80}O_{29}$  haben und jener durch die Gleichung :



ausgedrückt werden, die auch den quantitativen Ergebnissen sehr gut entspricht. *Xanthorhamninkalium*  $C_{48}H_{82}K_4O_{29}$  entsteht durch Versetzen einer concentrirt alkoholischen Lösung von

(1) Ber. 1878, 952 u. 1618. — (2) JB. f 1868, 774. — (3) JB. f 1866, 650.

Xanthorhamnin mit etwas überschüssigem alkoholischem Kali als dicker gelber Niederschlag, der rasch abfiltrirt und im Vacuum getrocknet werden muß. Mit absolutem Methylalkohol und methylschwefels. Kali auf 120 bis 130° erhitzt wird nicht die Xanthorhamninverbindung, sondern *Dimethylrhamnetin*  $C_{12}H_8O_5(CH_3)_2$  gebildet, das hübsche hellgelbe Nadelchen darstellt, vom Schmelzpunkt 156 bis 157°. Eine ähnliche Umwandlung erfährt das Xanthorhamnin auch beim Erwärmen bei 180°, schneller bei 180°, wobei es unter Abspaltung von Zucker in Rhamnetin übergeht, ohne daß ein merklicher Gewichtsverlust stattfindet. Das *Rhamnetin*  $C_{12}H_{10}O_5$  wird aus dem Glucosid am besten erhalten, indem 100 g desselben in 700 g Wasser gelöst mit 30 g concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade bis zur eben beginnenden Ausscheidung erhitzt werden. Das so in mikroskopischen Nadeln herausfallende Spaltungsproduct ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, aus Phenol krystallisirt es in deutlichen gelben Nadeln. — *Acetylramnetin*  $C_{12}H_8O_5(OC_2H_5O)_2$  entsteht, wenn gleiche Theile Rhamnetin und geschmolzenes essigs. Natron mit 3 bis 4 Thl. Essigsäureanhydrid gekocht werden. Die anfangs dunkelgelbe Flüssigkeit wird bald hell und erstarrt zu einer weißen strahligen Masse, die am besten aus Alkohol mit  $\frac{1}{10}$  Eisessig in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 183 bis 185° erhalten wird. — Diese *Acetylierungsmethode* verdient vor der gewöhnlichen mit bloßem Anhydrid den Vorzug, da sie das Einschließen in Röhren unnöthig macht, indem durch sie auch schwierig acetylibare Substanzen bei niedrigerer Temperatur vollständig umgewandelt werden. Das essigs. Natron wirkt in allen Fällen derart, daß zuerst das Natronsalz der betreffenden Substanz entsteht, das dann mit Essigsäureanhydrid reagirt. *Propionylramnetin*  $C_{12}H_8O_5(OC_3H_5O)_2$ , analog der vorigen Verbindung erhaltbar, ist zuerst zähe, dann krystallinisch und bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 158 bis 162°. *Benzoylramnetin*  $C_{12}H_8O_5(OC_7H_5O)_2$  wird durch Erhitzen von 1 Thl. Rhamnetin mit 4 Thl. Benzoesäureanhydrid auf 150° erhalten, ist in Alkohol und Chloroform schwer, leicht in Eisessig löslich, schmilzt bei 210 bis 212°. *Dibromramnetin*  $C_{12}H_8Br_2O_5$ .

Zu 10 Thl. in Eisessig suspendirtem Rhamnetin werden 14 Thl. Brom zugetröpfelt. Die Masse wird nach 12 Stunden zunächst mit Wasser sodann Alkohol gewaschen und durch Krystallisation aus letzterem in gelben Nadeln erhalten, die überaus schwer verbrennlich, in Alkalien mit gelber Farbe, in heissem Alkohol und Eisessig leicht, auch in Benzol löslich sind. Aus demselben kann, wie beim Acetylramnetin angegeben ist, das Dibromacetylramnetin in weissen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 211 bis 212° erhalten werden. *Rhamnodulcit*, der bei der Spaltung des Xanthorhamnins neben Rhamnetin entstehende Zucker, wird aus dem Filtrat von letzterem gewonnen, indem zuerst mit reinem Baryumcarbonat abgestumpft, filtrirt und dann zum Syrup gedampft wird. Ueber Nacht schiessen schon glänzende Krystalle an, die Mutterlauge wird in heissem absolutem Alkohol gelöst, mit einem Ueberschuss derselben schleimige Flocken gefällt, die fade schmecken und der Krystallisation sehr hinderlich sind. Die alkoholische Lösung giebt dann wieder Krystalle, ein Theil bleibt aber stets flüssig. Der Zucker schmilzt bei 92 bis 93°, ist nach  $C_6H_{14}O_6$  zusammengesetzt, verliert bei 106° 1 Mol. Wasser, indem er eine spröde Masse bildet, die unter Wasseraufnahme den Zucker regenerirt. Er schmeckt angenehm süß, vergäht nicht mit Hefe, löst sich in concentrirter Schwefelsäure und in kochendem Barytwasser mit gelber Farbe. Er löst sich in etwa 56 Thl. Wasser auf, dreht schwach rechts, u. z. ist  $\alpha_D = + 8,07^\circ$ . 10 ccm Fehling'scher Lösung reduciren 0,052 g Rhamnodulcit, also etwas mehr als Glucose. Seine Krystallformen sind nach Hirschwald mit denen des Rohrzuckers nicht identisch, er ist vielleicht nichts anderes als Rhamneginzucker (1) von Schützenberger, nur im krystallisirten Zustande und vielleicht identisch mit dem Isodulcit von Hlasiwetz und Pfaundler (2). — Der Vermuthung von Hlasiwetz (3), daß Xanthorhamnin identisch sei mit Quercitrin und Rhamnetin mit Quercitin stehen die so verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse der Körper entgegen.

(1) JB. f. 1868, 774. — (2) JB. f. 1868, 585. — (3) Ebendaselbst.

M. Copolla (1) liess den *galvanischen Strom* auf wässerige Lösungen von *Salicin* und *Amygdalin* einwirken und kam zu dem Resultate, daß die Spaltungsproducte nahezu dieselben sind wie jene, die durch Einwirkung organisirter Fermente oder verdünnter Säuren erhalten werden, mit dem Unterschiede, daß durch den Einfluß des elektrolytischen Sauerstoffs tiefer gehende Processe vor sich gehen; so im ersten Falle die Bildung von Salicylsäure aus dem Saligenin, die Bildung von humösen Producten und Gasen aus der Glucose, im zweiten Falle die Bildung von Ammoniak und Kohlensäure aus der Blausäure.

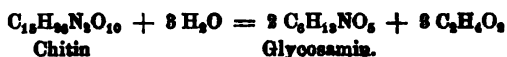
G. Ledderhose (2) veröffentlicht Seine früher (3) kurz mitgetheilten Untersuchungen über das *Chitin* ausführlicher. Die Spaltung des letzteren in *Glycosamin* (4) nimmt Er derart vor, daß die Lösung des Chitins in concentrirter Salzsäure eine Stunde hindurch gekocht, die Lösung dann am Wasserbad eingedampft und das auskrystallisirte *Glycosamin* durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser von den mit gebildeten humusartigen Massen befreit wird. Versuche haben gezeigt, daß etwa 70 bis 75 Proc. Glycosamin derart gebildet werden. Ammoniak, Ameisensäure oder Oxalsäure konnten nicht nachgewiesen werden, was dafür spricht, daß der gesammte Stickstoff des Chitins in das Glycosamin übergeht, das das einzig feste Spaltungsproduct desselben ist. Mit Sicherheit konnte aber Essigsäure und Spuren einer nicht bestimmbaren kohlenstoffhaltigeren Säure nachgewiesen werden. Chitin löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos auf, färbt sich aber schon in der Kälte intensiv dunkel und riecht nach Essigsäure. Alkohol konnte nicht nachgewiesen werden, wohl aber Ammoniak. Ledderhose glaubt, daß auch Schwefelsäure das Chitin in Glycosamin und Essigsäure spaltet, daß aber das Glycosamin zum Theil Ammoniak weiter abspaltet, so daß Traubenzucker entsteht. Salpetersäure wirkt auf das Chitin sehr energisch ein, auch hier wird reichlich

(1) Gazz. chim. ital. 8, 60. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 218. —

(3) JB. f. 1876, 684. — (4) Ebendasselbst.



Essigsäure gebildet. Chitin mit Aetzkali geschmolzen liefert unter Wasserstoff- und Ammoniakentwicklung bei weiterer entsprechender Behandlung ein saures Destillat, das Essigsäure und Buttersäure enthält. Die Formel des Chitins dürfte wahrscheinlich  $C_{15}H_{26}N_2O_{10}$  sein, zu der das Mittel der eigenen Analysen sowie jenes der älteren (1) gut stimmt. Der Zerfall des Chitins in Glycosamin und Essigsäure respect. auch noch Buttersäure ist dann nach folgender Gleichung möglich :



Das Glycosaminchlorhydrat liefert mit den betreffenden Silber-salzen umgesetzt das *Nitrat* und *Sulfat*, Körper, die in feinen Nadeln krystallisiren. Das Sulfat mit Baryumhydroxyd in der Kälte zersetzt giebt die freie Base, die aus Alkohol vollständig in grossen Nadeln anschiesst. Eine in grossen Nadeln krystallisirende Bleiverbindung ist vielleicht ein Doppelsalz von Chlorblei und Glycosamin. Alle diese Verbindungen vergähren nicht direct mit Hefe, besitzen ein starkes Reductionsvermögen; ein gährungsfähiger Zucker konnte bisher aus ihnen nicht erhalten werden.

Fr. Sestini (2) beschreibt ausführlich die Methode, mit welcher Er aus der lufttrockenen Nussholzwurzel 3,3, aus bei 110° getrockneter 6,3 Proc. *Glycyrrhizin* erhielt. Nach Seinem Versuch ist letzteres in der Wurzel nicht als Ammonium-, sondern als Calciumverbindung enthalten. Er erhielt eine *Calciumverbindung* 5  $C_{24}H_{36}O_9$ , 3 CaO und eine *Baryumverbindung* 5  $C_{24}H_{36}O_9$ , 3 BaO als bei 110° durchscheinende amorphe, in Wasser lösliche Massen.

E. Schulze und J. Barbieri (3) haben bei Untersuchung von Lupinenkeimlingen, die zuerst im Dunkeln, dann im Licht gezogen wurden, ein neues Glucosid aufgefunden, das in allen Lupinenvegetationen, besonders reich in 5 bis 6 Wochen alten Pflänzchen der Monate Mai und Juni, im Freien gewachsen, ent-

(1) JB. f. 1859, 601. — (2) Gazz. chim. ital. 8, 454; Ber. 1878, 1690 (Corresp.). — (3) Ber. 1878, 2200.

halten ist. Zur Darstellung dieses *Lupinin* genannten Körpers werden die getrockneten Pflanzen warm mit 50procentigem Weingeist extrahirt, die Auszüge mit Bleiessig gefällt, der voluminöse Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, mit viel Wasser erwärmt und filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich das Lupinin als gelblichweiße fein krystallinische Masse ab, die wenig in kaltem, auch in heißem Wasser und Alkohol schwer löslich ist, leicht und mit tiefgelber Farbe von Ammoniak sowie Kali- und Natronlauge aufgenommen wird. Die ammoniakalische Lösung färbt sich allmählich dunkler, rasch jedoch mit Essigsäure neutralisirt fällt unverändertes *Lupinin* heraus, eine Reaction, die als beste Reinigungsmethode dient. Die Analyse entsprechen der Formel  $C_{29}H_{32}O_{16} + 7H_2O$ , passen aber auch auf die Formel  $C_{29}H_{32}O_{16}$  (1). Mit verdünnten Mineralsäuren, ja schon mit Wasser gekocht zerfällt das Lupinin in Zucker (der gährungsfähig rechtsdrehend ist, Cyanquecksilber- und Silberlösung reducirt, demnach *Dextrose* ist) und in ein auch in heißem Wasser unlösliches gelbes Spaltungsproduct, das *Lupigenin*. Letzteres ist in Weingeist schwierig löslich, wird von concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte mit gelber Farbe gelöst, die auf Zusatz von Salpetersäure intensiv gelbroth, von festem Kaliumdichromat braunroth wird. Ammoniak löst es tiefgelb, Säuren fällen es dann unverändert wieder. Aus der über Schwefelsäure gestellten ammoniakalischen Lösung werden citrongelbe feine Nadeln einer Ammoniakverbindung erhalten. Dem Lupigenin kommt bei 100° getrocknet die Zusammensetzung  $C_{17}H_{13}O_6$  zu, der Ammoniakverbindung im lufttrockenen Zustand die Formel  $C_{17}H_{11}O_6NH_4 + H_2O$ . Die bei der Spaltung des Lupinins mit verdünnten Säuren erhaltenen Werthe stimmen recht gut mit der Gleichung  $C_{29}H_{32}O_{16} + 2H_2O$  (Lupinin) =  $C_{17}H_{13}O_6$  (Lupigenin) +  $2C_6H_{12}O_6$  überein.

(1) Wohl ein Druck- oder Schreibfehler, da die nächstliegenden Formeln  $C_{29}H_{30}O_{16}$  und  $C_{29}H_{34}O_{16}$  sind.

## Eiweißkörper.

J. Barbieri (1) hat in Hinsicht auf den zwischen Weyl und Ritthausen (2) obwaltenden Streit über die pflanzlichen Eiweißkörper nach den zwei verschiedenen Methoden der Beiden aus den *Kürbissamen* die darin enthaltene *Eiweißsubstanz* dargestellt und untersucht; nach Ritthausen's Bezeichnung wäre dieselbe als ein *Pflanzen-casein* anzusehen, nach Weyl bestände diese Eiweißsubstanz der Hauptmenge nach aus *Vitellin* mit wenig *Myosin*. Die nach beiden Methoden erhaltenen Präparate ergaben bei der Elementaranalyse gleiche Resultate und zeigten auch ein ziemlich übereinstimmendes Verhalten. Barbieri ist deshalb der Ansicht, daß die Einwände Weyl's gegen das Verfahren Ritthausen's nicht begründet seien. Zur Trennung der verschiedenen pflanzlichen Globuline wird die Methode von Weyl allerdings den Vorzug verdienen.

S. H. Vines (3) hat gefunden, daß die *Aleuronkörner* der Samen von *Lupinus varius Hemialbumose* und zwei Globuline, nämlich *Vitellin* und *Myosin* enthalten. Auch in Wicken-, Hanf- und Leinsamen hat Er *Hemialbumose* gefunden.

A. Heynsius (4) hat Seine (5) Untersuchungen über *Hühnereiweiß* und *Serumeiweiß* und deren Verbindungen mit Säuren, Alkalien und Erdphosphaten fortgesetzt.

Setschenoff (6) macht eine vorläufige Mittheilung über *Gerinnung des Hühnereiweißes im Vacuum*. Er beobachtete, daß beim Erwärmen des Hühnereiweißes im Vacuum bei 30° bis 35° ein Theil desselben in gallertartige und alsdann in feste, faserartige Flocken, ähnlich den Fasern des Blutfibrins übergeht. Diese Thatsache rief in Ihm die Vermuthung hervor, die gallertartige Consistenz der inneren, den Dotter umhüllenden Eiweißschichten sei eigentlich das Resultat der gallertartigen Coagulation. Außerdem dürfte, analog der Blutgerinnung, angenommen

(1) J. pr. Chem. [2] 18, 102. — (2) JB. f. 1877, 910. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 28, 218. — (4) Arch. néerland. 18, 257. — (5) JB. f. 1875, 812. — (6) Ber. 1878, 991.

werden, daß im Eigelb Substanzen enthalten sein müssen, welche die Coagulation begünstigen. Der Versuch hat diese Vermuthung gerechtfertigt. Das Hinzusetzen geringer Mengen des mit Wasser verdünnten Eidotters zum Eiweiß beschleunigt in beträchtlichem Maße die Gerinnung und vergrößert die Ausbeute des coagulirten Albumins.

Danilewsky (1) theilt mit, daß es Ihm gelungen sei, das durch Einwirkung von Aetzkali auf Albumin bei niedriger Temperatur entstehende *Protalbin* wieder in Albumin zurückzuwandeln, indem Er das Protalbin mit 90 bis 92 Proc. Alkohol in zugeschmolzenen Röhren 8 bis 10 mal (jedesmal während 2 Stunden) erhitzte und dann abkühlte.

A. Schmidt (2) hat weitere Mittheilungen über *Fibrinbildung* und die Wirkung des *Fibrinfermentes* gemacht.

F. Hofmeister (3) empfiehlt zur vollständigen *Abscheidung von Eiweiß aus thierischen Flüssigkeiten* zuerst durch Ansäuern und Kochen die Hauptmasse des Eiweißes unlöslich zu machen und das Filtrat von dem coagulirten Eiweiß nach Zusatz von frisch gefälltem Bleihydrat, kohlensaurem Blei oder kohlensaurem Zink einige Minuten zu kochen, zu filtriren, durch Schwefelwasserstoff das gelöste Blei und durch Aufkochen den Schwefelwasserstoff zu entfernen. Das Filtrat erweist sich dann selbst bei der Prüfung mit den empfindlichsten Reagentien als eiweißfrei. Enthält die ursprüngliche Flüssigkeit Sulfate und Phosphate in größerer Menge, so empfiehlt es sich, vor dem Kochen mit Bleihydrat einige Tropfen Bleizuckerlösung zuzusetzen. Die Methode wurde mit gutem Erfolge angewendet zur Entfernung des Eiweißes aus Ascitesflüssigkeit, Blut, Milch, Hühnereiweiß und Eiter. Als die empfindlichsten Reagentien auf Eiweiß bezeichnet Hofmeister Phosphorwolframsäure, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid.

(1) Ber. 1879, 1258; Bull. soc. chim. [2] 30, 28. — (2) Ann. chim. phys. [5] 14, 184. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 288; Chem. Centr. 1878, 686.

M. Nencki (1) hat die *Zersetzung von Eiweiß durch schmelzendes Kali* studirt. Durch verdünnte Kalilauge geht das Eiweiß in erster Instanz in lösliche, peptonartige Substanzen über. Schmelzendes Kalihydrat bildet aus Eiweiß neben Peptonen Leucin und Tyrosin und durch weitere Einwirkung unter Wasserstoffentwicklung flüchtige Fettsäuren, vorwiegend Valeriansäure, gleichzeitig treten Indol und Skatol auf. Wird das Schmelzen lange fortgesetzt, so verringert sich die Menge der peptonartigen Materien, auch Leucin und Valeriansäure werden allmählig in Buttersäure übergeführt; das Tyrosin wird völlig zersetzt, statt dessen tritt Phenol auf; das Phenol entsteht gewiss, sowohl bei der Kalischmelze, als bei der Fäulnis aus dem Tyrosin. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Skatol zeigte den Schmelzpunkt  $93,5^{\circ}$ . Das von Engler und Janecke (2) durch schmelzendes Kali aus Eiweiß erhaltene *Pseudoindol* erklärt Nencki nach Seinen Untersuchungen für ein Gemenge von Indol und Skatol.

S. Kohn (3) hat nach dem von W. Knop (4) zur Zerlegung der Eiweißkörper angegebenen Verfahren *Bluteiweiß*, *Casein* und *Horn* behandelt. Er erhielt aus allen drei Substanzen eine stickstofffreie Säure, deren Kalksalz nach der Formel  $C_5H_{14}Br_2Ca_2O_6$  zusammengesetzt ist; dieselbe hatte auch Knop erhalten, ferner aus dem Bluteiweiß Bromdioxy-leucin-ammonbromtyrosinsäure, aus dem Casein Bromoxy-leucinammonbromtyrosinsäure, aus dem Horn Ammonbromoxytyrosinsäure. Das Zinksalz der aus dem Casein erhaltenen Säure lieferte beim Kochen mit überschüssigem Barythydrat unter Abspaltung von Ammoniak Bromoxy-leucinbaryt. Das Zinksalz der aus dem Horn erhaltenen Säure zeigte beim Kochen mit Barythydrat eine solche Spaltung nicht.

F. Hofmeister (5) hatte beobachtet, daß Leim durch anhaltendes Erwärmen auf  $130^{\circ}$  vollständig in eine Substanz über-

(1) J. pr. Chem. [3] 117, 97. — (2) JB. f. 1876, 786. — (3) Chem. Centr. 1878, 297. — (4) JB. f. 1875, 810. — (5) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 206.

geht, die alle chemischen Eigenschaften des Collagens zeigt. Es ist ihm nun auch die *Rückbildung von Eiweiß aus Pepton* gelungen. Wird trockenes, bis auf eine kleine Menge Chloride von fremden Beimengungen freies Pepton einige Stunden auf 140° oder kürzer auf 160° bis 170° erhitzt, so wird es unter Bräunung und Entwicklung alkalischer Dämpfe zum Theile in eiweißähnliche Substanzen umgewandelt. Kaltes Wasser löst den größten Theil des Productes auf, während ein flockiger Rückstand bleibt, der die Reactionen des frisch gefällten Proteins zeigt. Die Lösung desselben in sehr verdünntem kohlensaurem Natron giebt die allgemeinen Reactionen der Eiweißkörper (Millon, Xanthoproteinprobe, Biuret-färbung), ist fällbar durch Salpetersäure, Ferrocyankalium und Essigsäure, sowie durch Metallsalze, welche die Peptone nicht fällen.

A. Henninger (1) hat aus Fibrin, dialysirtem Albumin und Casein, welche durch ein besonderes Verfahren möglichst aschenfrei (bis auf 0,29 und 0,43 Proc.) dargestellt waren, durch Pepsinverdauung in schwefelsäurehaltigem Wasser *Peptone* dargestellt, die Schwefelsäure durch Baryt entfernt, dann die Flüssigkeit bei 60° bis 70° zum Syrup verdampft und diesen so lange mit Alkohol versetzt, bis bleibende Trübung und Trennung in zwei Schichten beim ruhigen Stehen erfolgte. Die obere Schichte wird abgehoben, mit Alkohol gefällt, der Niederschlag wird im Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt, mit kaltem, dann mit heißem Alkohol, endlich mit Aether behandelt, um die letzten Reste von Eiweiß zu coaguliren, dann wieder in Wasser gelöst, vom ungelöst gebliebenen abfiltrirt und mit Alkohol gefällt, wodurch man einen weissen, amorphen, in Wasser und Eisessig leicht löslichen Niederschlag erhält, in dem sich aber noch immer Spuren von Eiweiß befinden, die man nur durch die sehr langwierige Dialyse der Peptonlösung entfernen kann. Die aus den verschiedenen Eiweißkörpern dargestellten Peptone verhielten sich gegen chemische Reagentien gleich, aber sie zeigten sich

(1) Compt. rend. 66, 1413, 1464.

in Bezug auf ihr spezifisches Rotationsvermögen von einander verschieden. Die Analyse ergab :

|       | Fibrinpepton | Albuminpepton | Caseinpepton |
|-------|--------------|---------------|--------------|
| C     | 51,48        | 52,38         | 52,18 Proc.  |
| H     | 7,05         | 7,98          | 6,98 "       |
| N     | 16,66        | 16,88         | 16,14 "      |
| Asche | 0,81         | 0,54          | 1,15 "       |

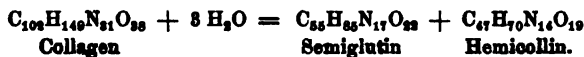
Dafs die Peptone als Hydratationsproducte der Eiweifskörper zu betrachten sind, beweist Henninger dadurch, dafs Er beim Behandeln von Pepton mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von Essigsäure einen Körper erhält, der die Reactionen der Eiweifskörper zeigt und der nur wenig vom Syntonin verschieden ist.

F. Hofmeister (1) hat Untersuchungen über den *Leim* und das *Collagen* ausgeführt. Er kocht gereinigte Gelatine mit viel Wasser 30 Stunden lang, um *Leimpepton* zu erzeugen, entfernt durch Bleioxyd und Bleizucker die etwa vorhandenen Spuren von Eiweifs, durch Schwefelwasserstoff das in Lösung gegangene Blei. Die resultirende sauer reagirende Flüssigkeit enthält zwei verschiedene Substanzen, eine durch Platinchlorid fällbare, in 70 bis 80 Proc. Alkohol unlösliche, das *Semiglutin* und eine durch Platinchlorid nicht fällbare, in Alkohol leichter lösliche, das *Hemicollin*. Das Semiglutin wird durch Füllen mit Platinchlorid abgeschieden, das Hemicollin aus dem Filtrate durch Phosphorwolframsäure. Das Semiglutin ist farblos, amorph, geschmacklos, im Wasser löslich, neutrales und basisches Bleiacetat, sowie Zinnchlorür und salpetersaures Silber fällen seine Lösungen nicht, gefällt werden sie durch salpetersaures Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid. — Schwefelsaures Kupfer färbt die Semiglutininlösung grün, Eisenchlorid rothbraun, salpetersaures Quecksilberoxydul wird reducirt, Kupfersulfat und Kalilauge geben die Biuretreaction; Brom, Pikrinsäure, Jodquecksilberkalium, Gerbsäure und Phosphor-

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 299.

wolframsäure fällen Semiglutinlösung. Das Semiglutin giebt mit Salpetersäure die Xanthoproteinreaction und wird durch das Millon'sche Reagens schwach roth gefärbt, die Eiweißreaction nach Adamkiewicz und die Pettenkofer'sche Gallensäure-reaction giebt es nicht.

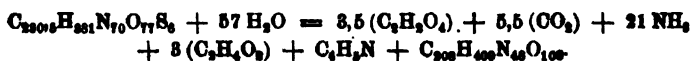
Hefmeister erhielt durch Fällen der Semiglutinlösungen mit Platinchlorid Niederschläge von verschiedener Zusammensetzung; der eine, den Er das normale Platinsalz nennt, hat bei 130° getrocknet die Zusammensetzung  $C_{55}H_{81}N_{17}O_{22}Pt$ ; Sein saures Salz, bei 130° bis 135° getrocknet, entspricht der Formel  $(C_{55}H_{81}N_{17}O_{22})_5H_4Pt_4$ ; dasselbe bei 125° getrocknet entspricht  $(C_{55}H_{81}N_{17}O_{22})_5H_4Pt_4 + 6 H_2O$ . Einmal wurde ein Niederschlag mit Platinchlorid erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel  $(C_{55}H_{81}N_{17}O_{22})_5H_4Pt$  entsprach. Eine Kupferverbindung des Semiglutins entsprach der Formel  $C_{55}H_{83}N_{17}O_{22}Cu$ . Demnach entspricht dem Semiglutin die kleinste Formel  $C_{55}H_{83}N_{17}O_{22}$ . Das Hemicollin verhält sich gegen Reagentien zumeist ähnlich dem Semiglutin und zeigt nur folgende Unterschiede. Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt Anfangs nur Trübung, erst später flockigen Niederschlag, Platinchlorid giebt keine Fällung, basisches Bleiacetat und Silbernitrat geben weisse Niederschläge, Zinnchlortür wird reducirt, Kupfersulfat färbt blau. Die Kupferverbindung des Hemicollins zeigt die Zusammensetzung  $C_{47}H_{63}N_{14}O_{19}Cu$ . Durch Kochen mit Salzsäure und Zinnchlortür wurden sowohl aus Semiglutin als aus Hemicollin Glycin und Leucin erhalten, Asparaginsäure wurde nicht nachgewiesen. Durch anhaltendes Erhitzen von Gelatine auf 130° erhält man eine Substanz, welche alle Eigenschaften des *Collagens* zeigt. Beim Uebergang des *Collagens* in Leimpepton wird Wasser aufgenommen und mindestens die Hälfte des zerkochten Leims als Semiglutin abgespalten, gemäß der Gleichung :



Dem Glutin dürfte die Formel  $C_{109}H_{151}N_{51}O_{39}$  zukommen.



Schützenberger (1) hat nach Seinem (2) Zerlegungsverfahren mit Aetzbaryt *Schafwolle*, *Ziegenhaare* und *Menschenhaare* behandelt. Gereinigte Merinowolle gab: Stickstoff in Form von Ammoniak 5,2 bis 5,3 Proc., Kohlensäure 4,24 bis 4,3 Proc., Oxalsäure 5,68 bis 5,77 Proc., Essigsäure 3,18 bis 3,2 Proc., endlich Pyrrol und andere flüchtige Produkte 1 bis 1,5 Proc. Das Amidgemenge ergab bei der Analyse: 47,85 Proc. C, 7,69 Proc. H, 12,63 Proc. N. Australische Wolle ergab dieselben Resultate in Bezug auf Ammoniak, Kohlensäure und Essigsäure, dagegen zeigte das Amidgemenge eine etwas andere Zusammensetzung, nämlich 48,03 Proc. C, 8,24 Proc. H und 12,9 Proc. N. Diese Zusammensetzung nähert sich sehr jener des aus Albumin erhaltenen Amidgemenges. Dieses Amidgemenge enthält Leucin und Leucein der Capronsäure 12 bis 15 Proc., 3,2 Proc. Tyrosin, ferner die Leucine der Buttersäure, der Valeriansäure und der Propionsäure, die Leuceine der Butter- und Valeriansäure und Glycoprotein. Außerdem wurde eine kleine Menge einer syrupösen Säure gefunden, deren Barytsalz sich mit dem aus der anfänglichen Flüssigkeit durch Kohlensäure gefällten kohlensauren Baryt abscheidet; diese Säure ist nach der Formel  $C_{10}H_{16}N_2O_6$  zusammengesetzt. Schützenberger berechnet für die Zersetzung der Wolle die folgende Zersetzungs Gleichung:



Wird von dem Amidgemenge ein Molekül Tyrosin abgezogen, so bleibt für dasselbe  $C_{199}H_{398}N_{48}O_{108}$ ; für die Formel  $C_nH_{2n}N_2O_4$  entspricht dieser Summe der Werth für  $n = 8,46$ ; für das Albumin ist er 8,8. Der nicht als Ammoniak austretende Stickstoff vertheilt sich gleichmäßig unter die Verbindungen  $C_nH_{2n+1}NO_2$  einerseits und unter die Verbindungen  $C_nH_{2n-1}NO_2$  und  $C_nH_{n-1}N\left(\begin{smallmatrix} O_3 \\ O_4 \end{smallmatrix}\right)$  andererseits. Menschenhaare gaben ein ähnliches Resultat, wie die Wolle, nur sind die Mengen von Oxal-

(1) Compt. rend. 88, 767. — (2) JB. f. 1875, 808.

säure, Kohlensäure, Essigsäure und Ammoniak größer. Das Resultat der Ziegenhaare nähert sich dem des Fibröins der Seide.

Hammarsten (1) hat ein von Apotheker Piltz mittelst Glycerin bereitetes Pepsinpräparat, das der Letztere *Pepsinelixir* nennt, auf seine verdauende Wirkung geprüft und gefunden, daß dasselbe viel kräftiger wirkt, als die sogen. Liebreich's Pepsinessenz und Marquart's Pepsinum activum, während es in seiner verdauenden Wirkung das Pepsin von Merck und das Pepsinum germanicum plane solubile von Witte in Rostock nicht ganz erreicht. Hammarsten ist zu der Ueberzeugung gekommen, daß die Wirksamkeit des Pepsinglycerins constant diejenige anderer Pepsinpräparate übertraf. Ein wesentlicher Vortheil, den das Pepsinglycerin besitzt, liegt in seiner Haltbarkeit. Hammarsten hat beobachtet, daß ein in einem offenen Gefäße aufbewahrtes Pepsinglycerin nach mehreren Jahren seine Wirksamkeit nicht verloren hatte.

---

#### Pflanzenchemie.

Sydney H. Vines (2) hat einen Vortrag über die *Beziehungen der Chemie zur Pflanzenphysiologie* veröffentlicht.

F. Darwin (3) bespricht in einem Vortrage die *Analogieen des Thier- und Pflanzenlebens*.

J. Boussingault (4) hat die Ergebnisse ausführlicher Studien über die *physikalischen Functionen der Blätter: Transpiration, Absorption von Wasserdampf, Wasser und Salzen* veröffentlicht.

P. Bert (5) spricht auf Grund von Experimenten über die *Wirkung der verschiedenen Lichtstrahlen* die Ansicht aus, daß

(1) Arch. Pharm. [8] 112, 422. — (2) Chem. Soc. J. 1878, 1, 375; Chem. News 37, 190. — (3) Pharm. J. Trans. [5] 9, 779, 820, 837; Nature, 14. März 1878. — (4) Ann. chim. phys. [5] 112, 289. — (5) Compt. rend. 67, 695.

jedem Theile des Sonnenspectrums eine Rolle bei der normalen Entwicklung der Pflanzen zufällt.

Fittbogen (1) hat Versuche angestellt, um die *Beziehungen zwischen Wasserverdunstung und Assimilationsthätigkeit der Pflanzen* zu ermitteln.

Tschaplowitz (2) hat ermittelt, daß von Seite der Pflanzen nur bei einer bestimmten und nicht zu hoch getriebenen Verdunstung die Substanzzunahme der letzteren parallel geht und daß diejenigen Pflanzenindividuen die größte Substanzzunahme zeigten, welche am wenigsten verdunsteten.

E. J. Maumené (3) hat für 32 verschiedene *Hölzer* das *Wasserabsorptionsvermögen* bestimmt.

L. Grandeau (4) hat den *Einfluß der atmosphärischen Electricität auf die Fructification der Pflanzen* studirt.

Maquenne (5) hat die *Wärmediffusion* durch die Blätter studirt.

Cugini (6) reiht die im Boden enthaltenen, für die *Ernährung der Pflanzen* wichtigen Elemente statt, wie bisher in drei, in folgende fünf Gruppen: 1) Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff; 2) Schwefel; 3) Kalium, Phosphor; 4) Eisen, Magnesium; 5) Silicium. Die aus diesen Elementen gebildeten, in Wasser oder sehr verdünnter Säure löslichen Verbindungen, wie sie zur Ernährung sich eignen, theilt Er folgendermaßen ein:

| Nothwendige :                    | Zufällige :                   |
|----------------------------------|-------------------------------|
| Organ. Kohlenstoffverbindungen ; | Chlorid                       |
| Wasser ;                         | Jodid                         |
| Ein Ammoniaksale ;               | Bromid                        |
| Sulfate von Kalium und Eisen ;   | Calciumphosphat, -nitrat oder |
| Magnesiumphosphat ;              | -sulfat, Salze von Zink, Man- |
| Ein Alkalisilicat.               | gan und Aluminium.            |

Von dem Kalium nimmt Er an, daß es für die Bildung der Kohlehydrate wichtig sei; das Eisen ist wichtig für die Chloro-

(1) Landw. Vern.-Stat. 22, 59. — (2) Landw. Vern.-St. 22, 74. — (3) Compt. rend. 87, 943. — (4) Compt. rend. 87, 939. — (5) Compt. rend. 87, 943. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 7, 616.

phyllbildung, das Calcium hält Er nicht für absolut nothwendig, die Rolle des Magnesiums kennt Er nicht.

A. Stutzer (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Beziehungen zwischen der chemischen Constitution gewisser organischer Verbindungen und ihrer physiologischen Bedeutung für die Pflanze* nunmehr ausführlich veröffentlicht.

F. Hoppe-Seyler (3) hat eine einfache Versuchsanordnung beschrieben, um die *Entwicklung von Sauerstoff aus lebenden grünen Pflanzen im Sonnenlichte* zu demonstrieren. In ein 2 cm weites, 20 cm langes Reagenrohr bringt man ein 1 bis 1,5 cm langes Stück der *Wasserpest (Elodea canadensis)*, übergießt dies mit Wasser, dem etwas faules Blut zugesetzt ist, zieht das Rohr oben zu einem engen Röhrchen aus, füllt nach dem Erkalten Wasser und Blut bis in den engen Theil und schmilzt zu. Nach einigem Liegen bei Zimmertemperatur sieht man mit dem Spectralapparat nur die eine Linie des Hämoglobins, der im Rohr beim Einschnmelzen noch vorhandene Sauerstoff ist nämlich bald verzehrt. Bringt man das Rohr ans Sonnenlicht, so kann man bald beide Streifen des Oxyhämoglobins sehen; ins Dunkle gebracht, sieht man bald wieder nur einen Streifen; daraus folgt, da dieser Wechsel sich oft herstellen läßt, daß die Pflanze kein CO bildet. Die eingeschmolzene Pflanze lebt auf Kosten der bei der Blutfäulniß entstehenden Stoffe monatelang weiter und wächst bedeutend.

A. Mayer (4) hat experimentelle Studien über die *Sauerstoffausscheidung einiger Crassulaceen* angestellt, welche im Sonnenlicht bei Ausschlufs von Kohlensäure erfolgt. Er ist der Ansicht, daß der Sauerstoff durch Zersetzung einer *Isopfelsäure* erfolgt, die in den genannten Pflanzen reichlich enthalten ist.

J. Böhm (5) hat die Resultate einer Arbeit über die *Zusammensetzung der in den Zellen und Gefäßen des Holzes ent-*

(1) Landw. Vers.-Stat. 21, 93. — (2) JB. f. 1876, 863. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 425. — (4) Landw. Vers.-Stat. 21, 277. — (5) Landw. Vers.-Stat. 21, 373.

*haltenen Luft* veröffentlicht. Er faßt dieselben in folgenden 9 Sätzen zusammen: 1) Das Gas, welches aus lebenden Zweigen, die vor dem Versuch nur atmosphärische Luft enthielten, durch Kochen in luftfreiem Wasser abgeschieden wird, ist sauerstoffarm, enthält aber stets über 30 Proc.  $\text{CO}_2$ . Werden hingegen frische Zweige in heißem Wasserdampf getödtet und dann bei Quecksilberabschluß in reinem Sauerstoff während 6 bis 7 Stunden über  $90^\circ \text{C}$ . erwärmt, so wird nur wenig  $\text{CO}_2$  gebildet. Die sich scheinbar widersprechenden Thatsachen lassen sich (nicht durch die Abscheidung von  $\text{CO}_2$  aus chemischen Verbindungen bei der Kochhitze, sondern) nur durch die Annahme erklären, daß in Folge der schlechten Wärmeleitung des Holzes die inneren Zellen der Versuchsobjecte nur langsam getödtet werden und daß nach dem Verbrauche des in der Binnenluft vorhanden gewesenen Sauerstoffs in Folge innerer Athmung  $\text{CO}_2$  abgespalten wird. 2) Von allen zur Abscheidung der in Holzzellen und Gefäßen enthaltenen Luft angewendeten Methoden ist die Aussaugung die geeignetste; die in kaltes Wasser getauchten Zweige waren an einem Ende sorgfältig verschlossen, am anderen mit einem Vacuum in Verbindung; die Einrichtung des Apparates gestattete ein portionenweises Aussaugen. 3) Wegen der geringen Tension der Zell- und Gefäßluft lebender Pflanzen wird von abgeschnittenen Zweigen größtentheils die während des Abschneidens eingesaugte Luft abgeschieden. Nur in einem Falle läßt sich annähernd die schon in der unverletzten Pflanze enthaltene Luft durch Aussaugen gewinnen, nämlich aus gefrorenen Syringazweigen; das saftleitende Holz dieser Pflanze ist im gefrorenen Zustande für stark comprimirte Luft impermeabel, läßt dieselbe aber nach dem Aufthauen ziemlich gut durch. 4) Die Analysen der Holzluft im Winter zeigen, daß die Procentsumme von Sauerstoff und Kohlensäure in der aus aufthauenden Zweigen zuerst abgeschiedenen Gasportion viel geringer ist, als der Sauerstoffgehalt der gewöhnlichen Luft. Bei längerer Versuchsdauer wird in Folge innerer Athmung  $\text{CO}_2$  gebildet. Die merkwürdige Zusammensetzung der Zweiglufte steht in einigem Zusammenhange mit der geringen Tension derselben und ist offenbar eine

Folge der relativ leichten Permeabilität feuchter Membranen für  $\text{CO}_2$ . 5) Bezüglich der Qualität und Quantität der aus gefrorenen Zweigen ausgesaugten Luft ist zu bemerken, daß trotz der größten Vorsicht in Folge theilweisen Aufthauens der Zweige während des Zusammenstellens der Apparate von den Zweigen in der Regel etwas Luft eingesaugt wird. Auf Grund directer Beobachtungen und im Zusammenhange mit den Erscheinungen der Wasserbewegung in saftleitendem Holze kann man die Ansicht vertreten, daß auch aus völlig gefrorenen, sehr wasserreichen Zweigen ein Theil der in ihnen enthaltenen Luft während des Aufthauens unter Wasser in den leeren Raum der Pumpe erst dann entweichen kann, nachdem (im Zusammenhange mit der Bildung von  $\text{CO}_2$ ) der Druck des Gefäßinhaltes größer geworden ist, als der des Zellinhaltes. Nur unter dieser Bedingung ist es nämlich möglich, daß, sowie bei den frei in der Luft aufthauenden Zweigen von den saftleitenden Zellen die in den Gefäßen enthaltenen Wassertropfen aufgesaugt und so die Gefäße für Luft wegsam werden. 6) In der beim Aussaugen aufgethauter Zweige zuerst entweichenden Luft ist (so lange durch innere Athmung keine  $\text{CO}_2$  gebildet wird) die Procentsumme von O und  $\text{CO}_2$  stets größer, als in den folgenden Portionen und größer, als der Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft. Dies ist eine Folge der relativ leichten Permeabilität feuchter Membranen für Sauerstoff und dadurch bedingt, daß dieses Gas von Wasser reichlicher absorbirt wird, als Stickstoff. Die aus in heißem Wasserdampf getödteten Zweigen während der ersten fünf Minuten ausgesaugte Luft enthält oft über 24 Proc. Sauerstoff. Für die Versorgung des saftleitenden Holzes mit Sauerstoff ist es gewiß wichtig, daß Sauerstoff durch feuchte Zellwände schneller diffundirt, als Stickstoff. 7) Aus Syringazweigen, die im Winter 8 Tage bei Zimmertemperatur im feuchten Raum eines Cylinders eingehängt wurden, entweicht selbst nach einstündigem Aussaugen nur wenig Luft, in der, sowie bei der Luft aus aufthauenden Zweigen die Procentsumme von  $\text{CO}_2$  und O stets geringer ist, als der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre. Aus stark bewurzelten Weidenstecklingen kann in Folge

der Gefäßerfüllung mit Thyllen gar keine Luft ausgesaugt werden. 8) Die Gase, welche aus frisch abgeschnittenen und möglichst schnell mit der Pumpe verbundenen Zweigen von *Salix* während des Hochsommers binnen nur 2 Minuten ausgesaugt wurden, enthielten 9 bis 12 Proc.  $\text{CO}_2$ . Wenn man auch berücksichtigen muß, daß die  $\text{CO}_2$ , welche in der Zeit nach der Entlaubung bis zum Beginn der Aussaugung gebildet wurde, in Folge der sistirten Transpiration bloß durch Diffusion, also nur langsam abgeleitet wird, so berechtigt obige Thatsache doch zu dem Schlusse, daß die in lebhaft vegetirenden Pflanzen enthaltene Luft reich an  $\text{CO}_2$  ist. 9) In der Luft, welche aus den Wurzeln von Weidenpflanzen, deren unterer Theil in wassererfüllten Apparaten luftdicht eingeschlossen wurde, an Stelle des in Folge der Transpiration aufgenommenen Wassers abgeschieden wurde, ist die Procentsumme von  $\text{CO}_2$  und O stets kleiner, als der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre. Die Ursache hiervon kann, da die Assimilation einer so großen Menge von Sauerstoff ausgeschlossen ist, wohl nur darin liegen, daß ein Theil der  $\text{CO}_2$ , welche bei dem Durchgang der Luft durch die Pflanze gebildet wurde, von dem aufsteigenden Saftstrome mitgeführt wurde. Damit in Uebereinstimmung steht es auch, daß die durch die Pflanze gesaugte Luft um so reicher an  $\text{CO}_2$  ist, je schneller die Transpiration erfolgt.

Merget (1) schreibt über den *Gasaustausch* zwischen atmosphärischer Luft und den in den Pflanzen enthaltenen Gasen.

B. Corenwinder (2) hat beobachtet, daß junge *Blätter* auch am Tage Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure ausathmen, während alte Blätter am Tage keine Kohlensäure ausscheiden. Bei 100° getrocknete Kirschlorbeerblätter hatten folgende Zusammensetzung :

(1) Compt. rend. 33, 1492. — (2) Compt. rend. 33, 608; Ann. chim. phys. [5] 14, 118; Dingl. pol. J. 222, 300.

|                            | Junge Blätter | Alte Blätter |
|----------------------------|---------------|--------------|
| Stickstoffhaltige Stoffe   | 32,47         | 10,75        |
| Stickstofffreie Substanz   | 61,89         | 81,69        |
| Phosphorsäure              | 1,68          | 0,85         |
| Kalk                       | 0,86          | 3,80         |
| Kali, Kieselsäure u. s. w. | 3,00          | 3,41.        |

In Folge des hohen Gehaltes der jungen Blätter an Protoplasma müssen diese Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure ausathmen; die alten Blätter haben dagegen wenig Protoplasma, aber viel Chlorophyll, welches die bei der Athmung des Protoplasma ausgeschiedene Kohlensäure zurückhält, so daß hier die Sauerstoffabgabe überwiegt.

J. Böhm (1) hat die Resultate umfassender Studien über *Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern bei Abschluss des Lichtes* veröffentlicht.

C. Kraus (2) hat beobachtet, daß sich *Chlorophyll* in Keimpflänzchen ziemlich früher Stadien bildet, wenn man die Pflänzchen in einer Atmosphäre wachsen läßt, welche Dämpfe von Methylalkohol enthält, oder wenn man das Längenwachsthum der Pflänzchen in geeigneter Weise erschwert.

F. Nobbe und H. Hänlein (3) haben Versuche über den *Einfluß von ätherischen Oelen*, besonders *Lavendel-* und *Krause-minzöl*, ferner *Benzol* und *Schwefelkohlenstoff* auf die *Vegetation* angestellt, da diese Substanzen zur Vertilgung der *Phylloxera* und des *Coloradokäfers* empfohlen wurden. Die Versuche haben gelehrt, daß die genannten Stoffe schädlichen Einfluß auf die Pflanzen üben. Der Schwefelkohlenstoff wirkt auf unterirdisch lebende Insecten und Larven sehr energisch, seine Einwirkung auf die Pflanzen ist aber auch schädlicher, als die der anderen genannten Flüssigkeiten.

Ed. Heckel (4) hat beobachtet, daß *Salicylsäure*, *salicyls. Natron*, sowie *Thymol* auf die *Keimung* hemmend wirken oder

(1) Landw. Vers.-Stat. 23, 123. — (2) Landw. Vers.-Stat. 20, 415. — (3) Landw. Vers.-Stat. 21, 437. — (4) Compt. rend. 87, 618.



die damit behandelten Samen unter Umständen ganz keimungsunfähig machen.

E. Schulze (1) hat weitere Versuche (2) über *die Bildung von Schwefelsäure beim Keimen* angestellt. Er fand dabei, daß auch Wickenkeimlinge, welche 3 Wochen lang bei Lichtabschluß vegetirt hatten, mehr Sulfate enthielten, als die ungekeimten Samen und daß auch in diesem Falle sich ungefähr so viel Schwefelsäure gebildet hatte, wie aus dem Schwefel der zerfallenen Eiweißstoffe entstehen konnte, daß ferner auch in Kürbiskeimlingen während der Keimung eine Zunahme der Sulfate erfolgt. Für Lupinenkeimlinge verschiedenen Alters wurde ermittelt, daß in den ersten Keimungsstadien eine Uebereinstimmung zwischen der dem Schwefel des zerfallenen Eiweißes entsprechenden und der wirklich gebildeten Schwefelsäure nicht stattfindet; je älter aber die Keimlinge waren, desto größer wird diese Uebereinstimmung. Diese Erscheinung läßt sich so erklären, daß die Eiweißkörper unter dem Einflusse von Fermenten zuerst gespalten werden und daß die Spaltungsproducte dann einer allmählichen Oxydation unterliegen. In den späteren Keimungsstadien scheint der Schwefelsäuregehalt ein Maß für die Menge des zersetzten Eiweißes abzugeben.

E. Schulze und J. Barbieri (3) haben in *Kürbiskeimlingen* neben der schon früher (4) beobachteten Glutaminsäure nun auch *Asparaginsäure* und *Tyrosin* sowie *Leucin* (5) aus den Mutterlaugen des Tyrosins gefunden. Es geht demnach der Proceß der Eiweißzersetzung beim Keimen analog dem durch Säuren vor sich.

A. Müntz (6) fand in den noch wenig entwickelten *Roggensamen Synanthrose*; diese nimmt während des Fortschreitens der Reife immer mehr ab, während der Gehalt an Amylum zunimmt, das sich zweifellos aus jener bildet. Weder Inulin, noch Dextrin wurden im Roggen gefunden. Die Synanthrose

(1) Ber. 1878, 1284. — (2) JB. f. 1876, 869. — (3) Ber. 1878, 710. — (4) JB. f. 1877, 928. — (5) Ber. 1878, 1288. — (6) Compt. rend. 87, 673.

verschwindet während der Reife nicht vollständig; auch die reifen Samen enthalten noch geringe Mengen davon und es scheint in ihnen die Umwandlung in Stärke sich langsam fortzusetzen. Die Synanthrose ist in dem Roggenkorn nicht gleichförmig vertheilt; die beim Mahlen erhaltene Kleie enthält am meisten davon, das weisse Mehl am wenigsten. Weizen, Hafer, Gerste und Mais enthalten keine Synanthrose, aber Rohrzucker; man kann daher in einem Mehl leicht die Gegenwart von Roggenmehl erkennen.

C. Saint-Pierre und L. Magnien (1) haben Experimente über das *Reifen der Trauben* angestellt und ziehen aus deren Resultaten folgende Schlüsse: 1) Die Trauben entwickeln während des Reifens sowohl im Licht, als im Dunkeln Kohlensäure. 2) Diese Entwicklung findet sowohl in Luft, als in indifferenten Gasen statt. 3) Die Menge der entwickelten Kohlensäure ist immer gröfser, als die des consumirten Sauerstoffs, wenn der Versuch lange genug dauert. 4) Die Trauben können Wasser aufnehmen und abgeben, je nachdem man sie in einem feuchten oder trockenen Medium aufbewahrt. 5) Mit dem Fortschreiten des Reifens vermindert sich der Säuregehalt, der Zucker nimmt dagegen zu. 6) Der Mechanismus des Reifens ist folgender: Säuren und Glycose bilden sich in der Pflanze, der Saft führt beide in die Trauben, die Säuren werden dort verbrannt, während sich der Zucker ansammelt. Wenn das Reifen schon sehr vorgeschritten ist, wird der Zucker verbrannt.

E. Pollacci (2) hat aufs Neue (3) die Frage geprüft, ob von der Pflanze abgetrennte *Trauben* noch einige Zeit *nachreifen*. Von mehreren Traubensorten wurden die unreifen Beeren mit der Scheere abgelöst und von jeder Sorte drei gleiche Mengen gesammelt; von einer Menge wurde sogleich Zucker und Gesamtsäure bestimmt, die zweite Portion wurde im Schatten, die dritte an der Sonne aufbewahrt und nach 10 bis 12 Tagen die gleichen Daten ermittelt. Es zeigte sich in der That eine

(1) Compt. rend. 36, 491. — (2) Ber. 1878, 154. — (3) JB. f. 1877, 929.

kleine Zuckezunahme und Säureabnahme u. z. waren die Differenzen für die an der Sonne aufbewahrten Beeren größer, als für die im Schatten aufbewahrten.

A. Roussille (1) hat Untersuchungen ausgeführt über das *Reifen der Oliven* und das während desselben stattfindende Wandern verschiedener Stoffe aus den Blättern in die Früchte.

G. Bellucci (2) hat im Gegensatze zu Clermont (3) in *Pflanzensäften kein Wasserstoffhyperoxyd* gefunden und schreibt die von Clermont beobachtete Blaufärbung von Jodkalium, Stärke und Eisenvitriol theils dem in den Pflanzensäften enthaltenen Tannin, theils der allmählichen Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs zu.

J. Jamieson (4) hat beobachtet, daß auf frischen Schnittflächen verschiedener Früchte, besonders der Aepfel und Birnen, wenn dieselben noch nicht lange vom Baume entfernt und noch nicht welk oder faul sind, Guajakinctur eine tief blaue Färbung erzeugt, woraus Er auf die Gegenwart von *Ozon in dem Pflanzengewebe* schließt. Alte, lang aufbewahrte, verfaulte oder gekochte Früchte zeigen diese Ozonreaction nicht. Jamieson ist der Ansicht, daß der eingeathmete Sauerstoff mit einer Substanz in lockere Verbindung trete, wie im Blute mit dem Hämoglobin, aus welcher Verbindung er in activer Form beim Zusammentreffen mit leicht oxydirbaren Substanzen austrete. Das Chlorophyll hält Jamieson nicht für jene Substanz, mit welcher der Sauerstoff die lockere Verbindung eingeht, dagegen hält er es für möglich, daß die Aleuronkörner von Sachs diese lockere Sauerstoffverbindung liefern.

W. Lange (5) hat einen Beitrag geliefert zur Kenntniß der in den Pflanzen vorkommenden *Siliciumverbindungen*. Durch Untersuchungen des sauer reagirenden Saftes von *Equisetum hiemale* gelangt Er zu dem Schlusse, daß dieser Saft das Silicium als eine sehr verdünnte Kieselsäurehydratlösung enthalte,

(1) Compt. rend. 88, 610. — (2) Gazz. chim. ital. 9, 392. — (3) JB. f. 1875, 156. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 9, 308. — (5) Ber. 1878, 832.

wenn man nicht annehmen will, daß die Lösung von Silicaten in Säuren eine Zersetzung derselben nicht einschließen würde. Die aus dem Equisetum dargestellte Rohfaser enthielt nur 0,32 Proc. einer aus Kieselsäure, Kalk, Eisenoxyd und Thonerde bestehenden Asche. Die Rohfaser löste sich fast ohne Rest in Kupferoxydammoniak und lieferte nach dem Ausfällen mit Salzsäure nur 0,081 Proc. Asche, aus der weder Säuren noch Ammoniak etwas aufnahmen. Auch aus Lindenbast durch Lösen in Kupferoxydammoniak und nachheriges Fällen dargestellte Cellulose hinterließ 0,079 Proc. Asche, die fast zur Hälfte aus Kieselsäure, dann aus Eisen und Kalk bestand. Diese kleinen Mengen von Aschenbestandtheilen müssen in unlöslicher Form in den Membranen vertheilt sein und beim Lösen der letzteren in der schleimigen Flüssigkeit suspendirt bleiben und werden vielleicht in den Membranen spurenweise schwer zersetzliche Silicate gebildet. Diffusionsversuche mit Equisetumsaft ergaben ein viel bedeutenderes Diffusionsvermögen der Kieselsäure, als dies in den von Graham angestellten Versuchen der Fall war. Ob dieses Vermögen durch die gleichzeitig in der Lösung vorhandenen Verbindungen so stark beeinflusst werden kann, muß erst noch untersucht werden.

Ch. Contejean (1) legt die Resultate von Untersuchungen über den *Natrongehalt der Pflanzen* in folgenden Sätzen nieder : 1) Mehr als  $\frac{3}{4}$  der Landpflanzen enthalten Natron, manche in sehr bemerkenswerther Menge. 2) Das von den Wurzeln aufgesaugte Natron gelangt mit dem Säftestrom bis in die Blattnervatur, aber nicht immer in das Parenchym. 3) Fast immer ist die Hauptmenge des Natrons in den unterirdischen Theilen enthalten, die oberirdischen Theile werden immer natronärmer, je weiter sie vom Boden entfernt sind, die Blüthen enthalten häufig gar kein Natron. Dieser Regel folgen auch die Halophyten. 4) Die Wasserpflanzen machen eine Ausnahme; sie enthalten in allen unter Wasser befindlichen Organen gleich viel Natron, aber die

(1) Compt. rend. 66, 1151.

ausserhalb des Wassers befindlichen Organe enthalten viel weniger, oft gar kein Natron; auch die an feuchten, sumpfigen Plätzen wachsenden Pflanzen sind natronreicher, als die auf trockenem Boden wachsenden, besonders in ihren unterirdischen Theilen. 5) Der Natrongehalt ist nach Familie, Art, ja Individuum variabel. Die auf stickstoffreichem Boden wachsenden Pflanzen enthalten am wenigsten Natron, es existirt hier eine förmliche Antipathie zwischen Stickstoff und Natron. 6) Ein nicht salziger Boden, der keinen Kalk enthält, scheint den natronhaltigen Pflanzen günstiger zu sein, als Kalkboden. 7) Alle Thatsachen rechtfertigen die Meinung derer, welche das Natron als für die meisten Pflanzen schädlich oder wenigstens überflüssig ansehen. Die Wurzeln nehmen ohne Auswahl durch Diffusion alles auf und erst später erfolgt eine Auswahl, welche die schädlichen Stoffe verhindert, in jene Organe einzudringen, denen sie verderblich werden könnten. 8) Bei den Wasserpflanzen kann der Eintritt des Natrons durch alle untergetauchten Organe stattfinden; diese Aufnahme richtet sich nach der Beschaffenheit des Pflanzengewebes. 9) Die letztere gilt auch für nicht schwimmende Wasserpflanzen und selbst für Pflanzen, die in trockenem Boden wachsen. 10) Die Pflanze ist eine Art lebendiger Maschine, deren Fähigkeit für Absorption und Auswahl der Stoffe bedingt ist durch die Beschaffenheit des Gewebes der Organe und durch die Natur des Mediums, in welchem sich diese versenkt befinden. 11) Viele Seepflanzen scheinen mehr aus Toleranz als aus Nothwendigkeit das Natron aufzunehmen, denn das Natron gelangt in die höheren Organe der meisten dieser Pflanzen nicht, deren Blüthen nur Kali enthalten. Daraus scheint hervorzugehen, daß das Natron die Rolle des Kali's nicht übernehmen kann.

O. Loew (1) hat Vegetationsversuche angestellt, um die Frage zu entscheiden, ob das *Rubidium* die *physiologische Function des Kaliums* in der *Pflanzenselle* übernehmen könne. Es

(1) Landw. Vers.-Stat. 21, 389.

ergab sich aus den Versuchen : I. Dafs das Rubidium weder als Nitrat, noch als Chlorid die Stelle der entsprechenden Kalisalze in den bei Kali als günstig befundenen Nährsalzgemischen vertreten kann. II. Dafs, während bei Anwendung von Chlorrubidium die Pflanze sich normal bis zur Floration entwickelt, dann in Folge von Veränderungen des Chlorophylls, Anhäufung von Zucker und mangelhafter Ueberführung des letzteren in Stärke und Cellulose dem allmählichen Absterben verfällt, das salpetersaure Rubidium durch Stärkeanschoppungen so hinderlich auf die Längenentwicklung wirkt, dafs bei verdicktem und tordirtem Stengel, kurzem Internodium und fleischigen und eingerollten Blättern die Pflanze bereits vor der Florationsperiode dem Tode verfällt. III. Dafs eine erfolgreiche Substituierung nur dann zu erwarten steht, wenn die Verhältnisse der Nährsalze bedeutend abgeändert werden.

Church (1) hat eine chemische Studie über *pflanzlichen Albinismus* veröffentlicht. Es wurden weisse und grüne Blätter untersucht und zwar vom Ahorn, der Stechpalme und dem Ephen, ferner von *Elaeagnus pungens*, *Plectogyne variegata*, *Cyperus alternifolius* und *Alocasia macrorrhiza*. Die Asche der weissen Blätter ist reicher an Kali und Phosphorsäure, dagegen viel ärmer an Kalk, als die der grünen. Die weissen Blätter enthalten nur halb so viel in Aether lösliches, als die grünen. Bei den weissen Blättern sind 60 Proc. des Gesamtstickstoffs, bei den grünen nur 30 Proc. in anderen, als Eiweifsverbindungen vorhanden. Kohlensaurer und oxalsaurer Kalk findet sich reichlich in grünen Blättern, in weissen Blättern fehlen sie zumeist. Weisse Blätter enthalten mehr Wasser, als die grünen. Die weissen Blätter verhalten sich im Ganzen wie Parasiten zu den grünen.

A. Herlandt (2) bespricht die *Beziehungen zwischen den wirksamen Bestandtheilen und den botanischen Merkmalen der officinellen Pflanzen*. Er stellt folgende Sätze auf : 1) Die bota-

(1) Chem. News 33, 361. — (2) Arch. Pharm. [8] 13, 40.

nischen Arten und Familien, welche in ihren Merkmalen ähnlich, sind es auch in der Natur und den Eigenschaften ihrer näheren Bestandtheile. 2) Die Arten, welche den Uebergang zwischen den ähnlichen Gruppen bilden, enthalten Bestandtheile, die den sich nähernden Familien angehören. 3) Die botanische und natürliche Classification der Medicamente pflanzlichen Ursprungs ist die einzig wissenschaftliche und rationelle.

Schnetzler (1) empfiehlt Lösungen von *Borax* für pflanzenphysiologische Untersuchungen. Pflanzen, die man in 5 bis 6 Proc. Boraxlösung eintaucht, geben die gelösten Farbstoffe, Gerbsäure u. s. w. durch Diffusion an die Boraxlösung ab, während das körnige ungelöste Chlorophyll in der Pflanze zurückbleibt. Die Boraxlösung hat vor reinem Wasser den Vorzug, daß in derselben selbst nach mehreren Tagen weder Gährung noch Fäulniß eintritt.

A. S. Wilson (2) hat den Zuckergehalt des *Nectars* einiger Blumen bestimmt; der Nectar wurde aus den Blumen mit Wasser extrahirt und mit Fehling'scher Lösung vor und nach dem Invertiren der Zucker bestimmt. Er fand :

|                                  | Fruchtzucker | Rohrzucker |
|----------------------------------|--------------|------------|
| Für Fuchsia pr. Blume            | 0,00169 g    | 0,0059 g   |
| „ Claytonia Alsinoïdes pr. Blume | 0,000175 g   | 0,000238 g |
| „ die Erbse                      | 0,00833 g    | 0,0016 g   |
| „ Vicia cracca                   | 0,000158 g   | 0,0000 g   |
| „ rothen Klee                    | 0,000099 g   | 0,000083 g |
| „ Löwenzahn                      | 0,00463 g    | 0,00178 „  |

Es müssen demnach 7500000 Kleeblumen ausgesaugt werden, um 1 kg Zucker zu erhalten; für 1 kg Honig, der ungefähr 75 Proc. Zucker enthält, sind daher 5600000 Kleeblumen erforderlich; daraus wird ersichtlich, welche colossale Arbeit die Bienen zur Erzeugung von 1 kg Zucker leisten müssen. Bemerkenswerth ist der große Gehalt an Rohrzucker im Nectar

(1) Compt. rend. 87, 381; N. Arch. ph. nat. 33, 231. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 225; Chem. News 39, 93.

der Fuchsia; dieser wird entweder im Organismus der Biene durch Fermente oder spontan invertirt.

A. H. Church (1) hat beobachtet, daß *Chlorophyll*, welches durch längeres Aufbewahren ganz milchfarbig geworden, durch Zumischen von Zinkstaub und Erwärmen auf dem Wasserbad eine prächtig grüne Farbe annahm. Chlorophyll mit Zinkstaub destillirt gab in reichlicher Menge ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen.

C. Preusse (2) hat gezeigt, daß sich *Brenzcatechin* von Protocatechusäure und Gallussäure trennen läßt, wenn man die Flüssigkeit, welche diese Substanzen enthält, mit kohlen. Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt und mit Aether ausschüttelt. Der Aether nimmt dann nur das Brenzcatechin auf. Unter Anwendung dieses Verfahrens wurden die Blätter von *Ampelopsis hederacea*, mehrere Kinosorten, sowie grüne und braune Blätter von *Aesculus Hippocastanum* auf Brenzcatechin untersucht, allein in keinem dieser Objecte wurde es gefunden und es muß demnach das *Vorkommen des Brenzcatechins im Pflanzenreiche als nicht erwiesen* betrachtet werden.

C. Etti (3) beschreibt eine Methode zur Darstellung des *Catechins* und einige Abkömmlinge dieser Verbindung. Das erste Anhydrid des Catechins  $C_{28}H_{24}O_{15}$  wird durch andauerndes Erwärmen des Catechins auf  $140^{\circ}$  erhalten; es verhält sich gegen Carbonate wie eine Säure, es fällt Eiweiß sowie Leim vollständig und ist daher den Gerbstoffen zuzurechnen, mit Alkalien bildet es im Wasser leicht lösliche Verbindungen. Das zweite Anhydrid  $C_{28}H_{22}O_{14}$  entsteht durch Erhitzen des ersten Anhydrids auf  $162^{\circ}$ . Es verhält sich gegen Lösungsmittel, gegen Alkalien, kohlen. Natron, Eiweiß und Leimlösung wie das erste Anhydrid. Wird Catechin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und der entstehende rothe Niederschlag anhaltend bei  $110$  bis  $120^{\circ}$  getrocknet, so entsteht das dritte Anhydrid  $C_{28}H_{20}O_{13}$ ;

(1) Chem. News 33, 168. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 324. — (3) Ann. Chem. 186, 327; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, 338.



endlich wird aus Catechin beim Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 160 bis 180° das vierte Anhydrid  $C_{28}H_{28}O_{12}$  erhalten. Durch andauerndes Kochen des Catechins mit Kalilauge und Verdampfen des Wassers entsteht eine schwarzbraune Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{28}H_{28}O_{15}$ ; Etti nennt dieselbe das Monoanhydrid des protocatechusauren Diphloroglucins; es wird durch schmelzendes Aetzkali nur zum geringsten Theile in Phloroglucin und Protocatechusäure zerlegt. Das Monoanhydrid liefert durch Erhitzen auf 165 bis 170° ein Dianhydrid.

A. Gautier (1) findet durch Untersuchungen über *Catechin*, daß man bisher mit diesem Namen verschiedene Substanzen bezeichnet hat, die zwar einander ähnlich sind, aber doch Unterschiede zeigen, wie etwa die verschiedenen Gerbsäuren, mit denen sie vorkommen. — Catechin aus gelbem bengalischem Catechu ist nach der Formel  $C_{21}H_{18}O_8$ ,  $3 H_2O$  zusammengesetzt, es wird nicht roth an der Luft, schmilzt bei 188 bis 191°. Catechin aus einem braunen indischen Catechu schmilzt bei 140° und zeigt die Zusammensetzung  $C_{21}H_{18}O_8$ ,  $4 H_2O$ . Catechin aus Holz dargestellt ist nach der Formel  $C_{43}H_{34}O_{10}$ ,  $11 H_2O$  zusammengesetzt; es schmilzt bei 166°. Die Catechine der Formel  $C_{21}H_{18}O_8$  geben beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure, Phloroglucin, daneben kleine Mengen von Ameisensäure und Kohlensäure, etwas Wasserstoff und Grubengas. Gautier stellt demnach die folgenden zwei Zersetzungs- gleichungen auf :



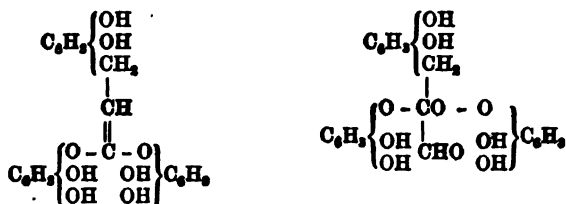
Durch Behandlung des Catechins mit Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff entsteht weder Methylchlorid, noch Aethylchlorid und ebenso nicht die entsprechenden Jodide, im letzteren Falle wird etwas Jodoform gebildet. Dies würde darauf hinweisen, daß die beim Schmelzen mit Kali abgetrennten Kohlenstoffatome

(1) Compt. rend. 85, 842, 752.

in der Form CO, CHO oder CH im Catechin vorhanden sind. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt bei 140° aus dem Catechin Protocatechusäure, eine gelbe Substanz von der Formel  $C_{10}H_{12}O_7$ , welche sich leicht oxydirt und beim Schmelzen mit Aetzkali Protocatechusäure liefert, endlich in geringer Menge ein Phenol von der Formel  $C_{14}H_{16}O_7$ . Der Hauptsache nach erfolgt die Zersetzung des Catechins durch verdünnte Schwefelsäure in folgender Weise :



Auf Grund der Spaltungsproducte des Catechins stellt Gautier für dasselbe die folgenden zwei möglichen Structurformeln auf:



Aus dem *Gambir* erhielt Gautier (1) drei durch Löslichkeit, Schmelzpunkt und Zusammensetzung verschiedene Catechine, die Er mit A, B, C bezeichnet; deren Zusammensetzungen und Schmelzpunkte fand Er, wie folgt :

|          |   |                               | Schmelzpunkt |
|----------|---|-------------------------------|--------------|
| Catechin | A | $C_{40}H_{58}O_{16} + 2 H_2O$ | 204 bis 205° |
| "        | B | $C_{42}H_{60}O_{16} + H_2O$   | 176 bis 177° |
| "        | C | $C_{40}H_{58}O_{16} + 2 H_2O$ | 168°.        |

Die als A und C bezeichneten Catechine zeigen gleiche Zusammensetzung, aber verschiedenen Schmelzpunkt und verschiedene Löslichkeit.

E. Paternò und P. Spica (2) haben Arbeiten über die Constitution des *Betulins* begonnen. Sie erhielten bei der Destillation des Betulins mit Phosphorsäureanhydrid von 140° bis über 300° siedende Oele, aus denen durch fortgesetzte fractionirte Destillation über Natrium ein bei 245 bis 250° con-

stant siedender Antheil von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{16}$  gewonnen wurde. Das von Hausmann bei der trockenen Destillation des Betulins erhaltene, bei  $243^{\circ}$  siedende Oel dürfte nach der Ansicht von Paternò und Spica derselbe Körper, aber in weniger reinem Zustande gewesen sein.

A. P. N. Franchimont (1) theilt mit, daß Wigman durch verschiedene wasserentziehende und Reductionsmittel versucht hat, aus dem *Betulin* aromatische Kohlenwasserstoffe zu erhalten; dieses ist auch theilweise gelungen, durch Oxydation derselben mit Chromsäure wurde eine Säure erhalten, die aber noch nicht rein dargestellt ist.

W. Körner (2) studirt die Constitution des *Olivils* und des *Betulins* und hat bereits eine Reihe wichtiger Daten erhalten.

D. Amato (3) hat aus *Olivil* durch Kochen mit der 25fachen Menge von Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt  $127^{\circ}$  Jodmethyl, Jodäthyl und eine schwarze amorphe Substanz erhalten.

O. Hesse (4) hat das *Cynanchol* von Butlerow (5) neuerdings (6) untersucht und daraus einen in Nadeln krystallisirenden Bestandtheil, das *Cynanchocerin* und einen in Blättchen krystallisirenden Bestandtheil, das *Cynanchin* abgeschieden. Diese beiden Substanzen unterscheiden sich nur wenig von *Echicerin* und *Echitin*.

Derselbe (7) stellte aus Euphorbium reines *Euphorbon* dar und untersuchte dasselbe. Die Analyse führte zu der Formel  $C_{15}H_{24}O$ , der Schmelzpunkt liegt bei  $113$  bis  $114^{\circ}$ , die Substanz ist linksdrehend. Das Euphorbon ist isomer mit dem *Lactucos* oder *Lactucerin*.

Derselbe (8) erhielt aus der Calabarböhne, sowie aus Erbsen durch Extraction mit Petroleumäther, Verdampfen des

(1) Ber. 1878, 55. — (2) Ber. 1878, 158. — (3) Ber. 1878, 1251; Gazz. chim. ital. 8, 88. — (4) Ann. Chem. 188, 182. — (5) JB. f. 1875, 841. — (6) JB. f. 1876, 891. — (7) Ann. Chem. 188, 193. — (8) Ann. Chem. 188, 175.

selben, Absaugen des öligen Fettes von den ausgeschiedenen Krystallen und wiederholtes Umkrystallisiren der letzteren aus Alkohol das *Phytosterin*, welches auch schon Beneke (1) aus den Erbsen dargestellt, aber so wie viele Andere irrthümlich für *Cholesterin* gehalten hat. Das *Phytosterin* schmilzt bei 132 bis 133°, zeigt bei der Analyse die Zusammensetzung nach der Formel  $C_{28}H_{44}O$  resp.  $C_{28}H_{44}O + H_2O$  und ist optisch activ; mit einer Chloroformlösung wurde  $(\alpha)_D$  gefunden  $-34,2^\circ$ . Reines *Cholesterin* aus Gallensteinen dargestellt hatte den Schmelzpunkt bei 145 bis 146°, zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung  $C_{28}H_{44}O$  und das Drehungsvermögen  $(\alpha)_D = -(36,61 + 0,249 p)$ .

T. und H. Smith (2) erhielten aus Opium einen neuen Körper, den Sie *Meconiosin* nennen; es scheidet sich aus den bei der Darstellung von Meconin resultirenden Mutterlaugen in braungefärbten Krystallen aus, die durch Behandeln mit Thierkohle entfärbt werden können. Das *Meconiosin* ist nach der Formel  $C_8H_{10}O_2$  zusammengesetzt, es löst sich in seinem 27 fachen Gewichte kalten Wassers, in heißem Wasser ist es außerordentlich leicht löslich, es schmilzt bei 88°. Beim Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure nimmt das *Meconiosin* eine tief purpurrothe Farbe an.

W. H. D. Lewis (3) stellt reines *Lobelin* dar, indem Er die Blätter der *Lobelia inflata* mit Thierkohle mengt, dann mit verdünnter Essigsäure extrahirt, die erhaltene Flüssigkeit etwas eindampft, mit Magnesia mengt, das Filtrat mit Amylalkohol ausschüttelt und den letzteren verdampfen läßt. Zur weiteren Reinigung wird der Abdampfrückstand von der Amylalkohollösung in Wasser gelöst und über Thierkohle filtrirt, welche das Alkaloid zurückhält; durch Amylalkohol wird es der Thierkohle entzogen. Das *Lobelin* ist eine gelbliche Substanz von Honigconsistenz von stark alkalischer Reaction, es bildet mit vielen Säuren krystallisirende Salze, Alkalien zersetzen es leicht;

(1) JB. f. 1862, 507. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 8, 381. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 8, 561.

es löst sich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol, Petroleum, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff; an der Luft verharzt es, es zeigt die allgemeinen Reactionen der Alkaloide. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es unter Rothbraunfärbung, diese Färbung wird auf Zusatz von Kaliumdichromat intensiver. Bei andauerndem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Kalilauge liefert das Lobelin Zucker. Das Lobelin ist in der Pflanze an die *Lobeliasäure* gebunden; diese erhält man am besten, indem man das wässerige Decoct der Blätter mit Kupfersulfat ausfällt, den Kupferniederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Säure mit Aether ausschüttelt und mehrmals aus Aether umkrystallisirt. Die Säure ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sie ist nicht flüchtig. Die bisher als *Lobelaerin* bezeichnete Substanz dürfte ein Gemenge von lobelias. Lobelin mit freier Lobelinsäure sein. Die Blätter von *Lobelia inflata* enthalten auch eine Spur eines flüchtigen Oeles.

J. C. Thresh (1) reinigte rohes *Capsaicin*, indem Er es in Kalilauge löste, durch Kohlensäure fällte, den gewaschenen und getrockneten Niederschlag in heissem Petroleum löste und die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte. Die Analyse des so gereinigten Präparates führt zu der empirischen Formel  $C_8H_{14}O_2$ . — Bei der Untersuchung des alkoholischen Extractes vom *Cayennepfeffer* erhielt Thresh (2) *Palmitinsäure* und reines Capsaicin. Bei der Oxydation des Capsaicins entstehen: Oxalsäure, Bernsteinsäure, eine fast unlösliche krystallinische Säure und ein öliges Körper. Bei der Behandlung mit Chlor giebt das Capsaicin unter Salzsäureentwicklung gechlorte Products; mit Metallen liefert das Capsaicin Verbindungen. Der Farbstoff des *Cayennepfeffers* wird durch Schwefelsäure zuerst indigblau, dann schwarz gefärbt, durch Salpetersäure blau, in Grün und Braun übergehend.

D. Lindo (3) beschreibt eine Reaction auf *Elaterin*. Wird

(1) Pharm. J. Trans. [5] 3, 472. — (2) Dasselbet [5] 6, 187. — (3) Chem. News 33, 35.

Elaterin in einer Porcellanschale mit einigen Tropfen verflüssigter Carbonsäure übergossen, so löst es sich ohne Farbenerscheinung, setzt man nun einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu, so entsteht eine carminrothe Färbung, die in Orange und Scharlachroth übergeht.

C. Etti (1) hat weitere Mittheilungen (2) über das Bixin gemacht. Es wurden in dem Cayenneorlean drei verschiedene Farbstoffe gefunden: krystallisirendes Bixin, amorphes Bixin und eine dunkelrothe, bei gewöhnlicher Temperatur weiche, harzartige Substanz. Das krystallisirte Bixin ist dunkelroth, mit einem Stich in's Violette, metallglänzend; es schmilzt bei 175 bis 176°, ist in Wasser unlöslich, in Chloroform und kochendem Alkohol ziemlich gut löslich, es ist nach der Formel  $C_{28}H_{34}O_6$  zusammengesetzt. Mit Kalium und Natrium liefert es je zwei Verbindungen mit 1 und 2 Atomen Metall. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Bixin kornblumenblau; Salpetersäure erzeugt unter heftigen Erscheinungen aus Bixin Oxalsäure und einen in Aether löslichen krystallinischen Körper, der nicht näher untersucht wurde. Kaliumpermanganat erzeugt ebenfalls als Hauptproduct Oxalsäure. Fehling'sche Kupferlösung wird von Bixin schon in der Kälte reducirt. Einwirkung von schmelzendem Kali, sowie von Acetylchlorid lieferten keine für die Untersuchung geeigneten Producte. Natriumamalgam liefert aus dem Bixin eine dickflüssige Substanz von der Zusammensetzung  $C_{28}H_{40}O_7$ . Durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor entstehen aus dem Bixin vier verschiedene Körper, es wurde nur einer davon, nämlich ein amorphes gelbliches Harz, untersucht; dieses erwies sich durch die Analyse nach der Formel  $C_{28}H_{40}O_4$  zusammengesetzt. Durch Destillation mit Zinkstaub wurden aus dem Bixin Metaxylol und Metaäthyltoluol erhalten, außerdem noch ein Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung nicht sichergestellt wurde. Das amorphe Bixin ist als ein Gemenge mehrerer durch Oxydation aus dem krystallisirten Bixin entstandener Harze zu betrachten.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 141. — (2) JB. f. 1874, 925.

C. O. Harz (1) fand in den Samen von *Spergula vulgaris*, und *Spergula maxima* eine amorphe Substanz, welche in alkoholischer Lösung intensive blaue Fluorescenz zeigt; Er nennt sie *Spergulin*; die Elementaranalyse ergab Zahlen, welche der Formel  $C_5H_7O_2$  entsprechen.

R. H. Davies (2) hat die in den *Epheublättern* enthaltene *Hederasäure* rein dargestellt und analysirt. Er fand sie nach der Formel  $C_{16}H_{26}O_4$  zusammengesetzt; durch Einwirkung von Salpetersäure erhielt Er ein Nitroproduct  $C_{16}H_{25}(NO_2)O_4$ .

Ch. T. Kingzett (3) giebt an, daß durch Kochen der Hederasäure mit verdünnter Schwefelsäure Zucker abgespalten wird.

Gilbert (4) macht Mittheilungen über *Kartoffeln*. Das Ertragniß, sowie die chemische Zusammensetzung ändern sich bedeutend unter Anwendung verschiedener Dünger. Die Hauptmenge der mineralischen Stoffe und des Stickstoffs sind in dem durch Pressen gewonnenen Saft der Kartoffeln enthalten. Durch Untersuchung kranker Kartoffeln ergab sich, daß die Entwicklung der Pilze den Saft ärmer an mineralischen Stoffen und an Stickstoff mache und Zuckerbildung veranlasse.

E. R. v. Canstein (5) unterscheidet zwischen Genießbarkeit, Reife und Aufbewahrungsfähigkeit der *Kartoffeln*. Er stellt den Eintritt der Reife mit der Constanz des Stärkemehlgehaltes in Zusammenhang; dieser Zeitpunkt fällt keineswegs immer mit dem Welken der Blätter bei noch unten grünem Stengel zusammen, vielmehr verhalten sich hierin verschiedene Sorten ganz verschieden; genießbar sind die jungen Kartoffeln schon nach vollendeter Blüthe. Bewahrt man solche Kartoffeln auf, deren Stärkegehalt bereits constant geworden ist, so faulen dieselben auch bei der sorgfältigsten Behandlung. Der Zweck des längeren Verbleibens der Knollen im Boden ist darin zu suchen, daß dieselben auf diese Weise vor Erhitzung und anderen äußeren

(1) Botan. Zeitung 1877. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 8, 205. — (3) Dasselbet [3] 8, 206. — (4) Chem. News 33, 28. — (5) Dingl. pol. J. 222, 299.

Einflüssen bis in den Herbst hinein am besten geschützt werden.

E. Schulze und J. Barbieri (1) zeigen durch eine einschlägige Untersuchung, daß in den *Kartoffelknollen* der Stickstoff im Wesentlichen in Form von *Eiweißstoffen* und von *Amiden* (Asparagin und Amidosäuren unbekannter Art) sich vorfindet; letztere sind in relativ beträchtlicher Menge vorhanden und man erhält daher ganz unrichtige Zahlen, wenn man den Gesamtstickstoff durch Multiplication mit 6,25 auf Eiweiß berechnet. Das Gleiche gilt auch für die Runkelrübe und wahrscheinlich auch für andere Rübenarten, sowie für andere Knollen, z. B. Topinamburs.

H. Ritthausen (2) analysirte *Hirse* mit folgendem Resultate :

|                                                 |             |
|-------------------------------------------------|-------------|
| Wasser . . . . .                                | 11,74 Proc. |
| Asche . . . . .                                 | 3,61 „      |
| Fett . . . . .                                  | 4,15 „      |
| Proteinsubstanz . . . . .                       | 10,54 „     |
| Faser, Stärke und andere Kohlehydrate . . . . . | 69,96 „     |

Bubnoff (3) untersuchte *russische Weizen- und Roggen-*sorten auf ihren *Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure*.

1) Staudenroggen aus dem Gouv. Twer, Kreis Beschezk, enthielt (für trockene Substanz) 0,735 Proc. Phosphorsäure und 1,543 Proc. N. 2) Canadischer Winterroggen, Gouvern. Wjatka, Kreis Urschum, 1,034 Proc. Phosphorsäure und 2,233 Proc. N. 3) Kleeroggen (Winterfrucht), Gouv. Tambow, Kreis Lipezk, 1,056 Proc. Phosphorsäure und 2,425 Proc. N. 4) Arnautischer Weizen (Sommerfrucht), Gouv. Twer, Kreis Beschezk, 1,141 Proc. Phosphorsäure und 2,151 Proc. N. 5) Rother Winterweizen, Gouv. Rjasan, 1,19 Proc. Phosphorsäure und 2,458 Proc. N. 6) Rother Sommerweizen, Gouv. Kursk, 1,188 Proc. Phosphorsäure und 2,56 Proc. N. 7) Egyptischer Weizen (*Triticum polonicum*),

(1) Landw. Vers.-Stat. 21, 68. — (2) Landw. Vers.-Stat. 20, 410. — (3) Landw. Vers.-Stat. 21, 407.



Gouv. Nischnei-Nowgorod, Kreis Wassilsursk, 1,353 Proc. Phosphorsäure, 2,955 Proc. N. 8) Kubanischer Sommerweizen, Gouv. Saratow, Kreis Balaschow, 1,906 Proc. Phosphorsäure und 3,988 Proc. N. Das Verhältniß von Phosphorsäure zum Stickstoff ist daher :

| 1.      | 2.     | 3.      | 4.      | 5.      | 6.      | 7.      | 8.       |
|---------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| 1:2,099 | 1:2,16 | 1:2,396 | 1:1,876 | 1:2,059 | 1:2,155 | 1:2,184 | 1:2,092. |

Im Mittel für die drei Roggensorten ist das Verhältniß 1:2,185, für die fünf Weizensorten 1:2,073; diese Zahlen stimmen mit älteren ganz gut überein und Bubnoff's Untersuchung beweist neuerdings, daß das Verhältniß der Phosphorsäure zum Stickstoff sowohl im Samen vom Roggen, als vom Weizen ziemlich constant ist und daß im Durchschnitt für den Roggen auf je 1 Thl. Phosphorsäure 2,2 Thl. Stickstoff, im Weizen ungefähr 2 Thl. Stickstoff zu rechnen sind. Vergleicht man den Stickstoffgehalt derselben Weizensorten, die aber unter verschiedenen klimatischen Verhältnissen gezogen sind, so tritt deutlich das Wachsen des Stickstoffgehaltes hervor in dem Maße, als man von Westen nach Osten fortschreitet.

H. Ritthausen (1) hebt hervor, daß nach Seinen Untersuchungen weder Stearin, noch *Stearinsäure* im *Roggensenen* vorhanden ist. J. König hatte ein solches Vorkommen angenommen.

Derselbe (2) erinnert daran, daß man den *Fettgehalt käuflicher Kleberpräparate* zu ungefähr 4,5 Proc. annehmen müsse und daß demnach die von E. Wolff in der Zusammenstellung über Futtermittel gegebene Zahl 1,5 Proc. zu gering ist.

E. O. von Lippmann (3) fand in einem Niederschlage, der sich beim Eindampfen von *Rübensaft* gebildet hatte, *Tricarballesäure*. Die verarbeiteten Rüben waren noch sehr unreif; in reifen Rüben konnte Er diese Säure nicht auffinden.

(1) Landw. Vers.-Stat. 20, 412. — (2) Landw. Vers.-Stat. 20, 408. — (3) Ber. 1878, 707.

H. Pellet (1) hat beobachtet, daß der Saft aus den *Blättern der Runkelrübe* unter dem Einflusse des Lichtes auf Eisenchlorid kräftig reducierend wirkt.

J. A. Barral (2) hat quantitative Bestimmungen der *Nitrate* in verschiedenen *Rübenarten* ausgeführt und die Mengen des Kaliumnitrats in manchen Futterrüben so bedeutend gefunden, daß dieselben nicht ohne Nachtheil für das Vieh als Futter verwendet werden können.

G. Vulpius (3) hat an *süßen Mandeln Bassorinauscheidung* beobachtet.

Nach den von Boussingault (4) veröffentlichten Versuchen hat die *Milch des Kuhbaumes* (*Brosimum galactodendron*) folgende Zusammensetzung :

|                             |              |
|-----------------------------|--------------|
| Wachs und verseifbare Fette | 85,2         |
| Zucker und ähnliche Stoffe  | 2,8          |
| Casein und Albumin . . .    | 1,7          |
| Asche . . . . .             | 0,5          |
| Nicht bestimmte Stoffe . .  | 1,8          |
| Wasser . . . . .            | 58,0         |
|                             | <hr/> 100,0. |

Nach Wright und Patterson (5) enthält 1 l des Saftes aus *unreifen Maulbeeren* 26,8 g Citronensäure, 7,8 g Aepfelsäure und 9,4 g Aschenbestandtheile.

H. Byasson (6) fand in 100 g der Blätter von *Ilex paraguayensis* :

|                                                                    |                        |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Caffein . . . . .                                                  | 1,850 g                |
| Eigenthümliche fette Substanz mit einem grünen Farbstoff . . . . . | 3,870 g                |
| Glycosid . . . . .                                                 | 2,880 g                |
| Harz . . . . .                                                     | 0,680 g                |
| Unorganische Salze einschließl. Eisen . .                          | 3,920 g                |
| Aepfelsäure . . . . .                                              | nicht quant. bestimmt. |

(1) Compt. rend. 37, 562. — (2) Compt. rend. 37, 1084. — (3) Arch. Pharm. [3] 13, 38. — (4) Dingl. pol. J. 230, 192; Compt. rend. 37, 277; Ann. chim. phys. [5] 15, 180. — (5) Dingl. pol. J. 230, 94; Chem. News 37, 167; Chem. Soc. J. 1878, 1, 78; Ber. 1878, 152. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 8, 605.

A. Robbins (1) hat 7 Sorten von *Paraguay-Thee* untersucht. Dieselben gaben 30,9 bis 36,5 Proc. an Wasser ab, 3,6 bis 5,8 Proc. an Petroleumäther, 5,1 bis 9 Proc. an Chloroform, 30,1 bis 38,3 Proc. an Alkohol vom spec. Gewicht 0,822; 29,8 bis 38,4 Proc. an Alkohol vom spec. Gewicht 0,941, wenn immer frische Parthieen des Thees mit den genannten Lösungsmitteln behandelt wurden. Die 7 Theesorten enthielten 10 bis 16 Proc. Gerbsäure, 0,2 bis 1,6 Proc. Caffeïn, 5 bis 10,9 Proc. Asche, 0,3 bis 1,2 Proc. Sand und die lufttrockene Droque enthielt 6,2 bis 8,5 Proc. Feuchtigkeit.

L. Ricciardi (2) hat 20 Sorten *Tabak* analysirt, welche unter verschiedenen Wachstumsbedingungen und verschiedenartiger Düngungsweise in Rom und in Modena erzeugt worden sind. Der geringste Nicotingehalt wurde in einer Havanasorte (1,62 Proc.), der grösste (5,99 Proc.) in einer Sorte Virginia Orenoco gefunden.

C. Etti (3) macht weitere (4) Mittheilungen über die *Hopfengerbsäure*. Dieselbe ist amorph, fällt Leimlösung nicht, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, sowie in Weingeist und in Essigäther leicht löslich, in Aether unlöslich; sie ist sehr veränderlich, bei 120° färbt sie sich roth, verliert Wasser und fällt dann, wie Tannin, Leimlösung. Durch Abdampfen der Hopfengerbsäurelösung entsteht ebenso wie durch Erhitzen der Gerbsäure auf 120° Phlobaphen von der Zusammensetzung  $C_{60}H_{46}O_{25}$ , indem Wasser austritt; dieses Phlobaphen kommt auch fertig in den Hopfenzapfen vor und kann daraus leicht gewonnen werden. Der Aetherauszug der Hopfenzapfen enthält ätherisches Oel, Chlorophyll, ein krystallisirtes weisses und ein amorphes braunes Harz, welchem der Bitterstoff anhängt.

L. Mutschler (5) fand bei der Untersuchung der *Meerrettigwurzel* (*Cochlearia armoracia*) den Wassergehalt der frischen

(1) Pharm. J. Trans. [8] ⑤, 1027. — (2) Ber. 1873, 1885. — (3) Dingl. pol. J. ⑤⑤⑤, 854; Pharm. J. Trans. [8] ⑤, 850; Chem. Soc. J. 1878, ⑤, 797. — (4) JB. f. 1876, 904. — (5) Landw. Vers.-Stat. ⑤⑤, 75.

Wurzel = 83,45 Proc., den Aschengehalt der bei 100° getrockneten Wurzel = 11,15 Proc. Die Asche enthält :

|                                |             |                                                |
|--------------------------------|-------------|------------------------------------------------|
| CaO                            | 1,19 Proc.  | In kohlensäurehaltigem Wasser löslicher Theil. |
| MgO                            | 0,89 "      |                                                |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,28 "      |                                                |
| K <sub>2</sub> O               | 51,41 "     |                                                |
| HCl                            | 2,19 "      |                                                |
| SO <sub>3</sub>                | 22,78 "     |                                                |
| CO <sub>2</sub>                | 15,81 "     | In Wasser unlöslicher Theil.                   |
| CaO                            | 85,88 Proc. |                                                |
| MgO                            | 11,92 "     |                                                |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 41,92 "     |                                                |
| CO <sub>2</sub>                | 7,93 "      |                                                |
| SiO <sub>2</sub>               | 5,89 "      |                                                |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8,47 "      |                                                |

Die Gesamtasche enthält in kohlensäurehaltigem Wasser Lösliches 72,52 Proc., Unlösliches 27,48 Proc.

H. Ritthausen (1) fand bei der Analyse von *Wachholderbeeren* :

|                                                                   |             |
|-------------------------------------------------------------------|-------------|
| Wasser                                                            | 10,77 Proc. |
| Asche                                                             | 8,87 "      |
| Traubensucker                                                     | 14,86 "     |
| Anderes in Wasser Lösliches                                       | 11,70 "     |
| Fett, Harz, ätherisches Oel                                       | 12,24 "     |
| Proteinsubstanz                                                   | 5,41 "      |
| Rohfaser                                                          | 81,60 "     |
| Stickstofffreie, in Schwefelsäure und Kalilauge lösliche Substanz | 10,55 "     |

Dragendorff (2) erhielt bei der Analyse von 5 verschiedenen *Rhabarbersorten* folgende Resultate :

(1) Landw. Vers.-Stat. 30, 411. — (2) Pharm. J. Trans. [8] 9, 826; Russ. Zeitschr. Pharm. 17, 65, 97.

|                                                                                      | I.    | II.   | III.  | IV.    | V.         |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|--------|------------|
| Feuchtigkeit . . . . .                                                               | 9,52  | 11,25 | 10,35 | 11,09  | 8,69 Proc. |
| Asche . . . . .                                                                      | 8,27  | 6,32  | 24,06 | 3,20   | 10,38      |
| Schleim in Wasser löslich . . . . .                                                  | 3,85  | 1,58  | 1,71  | 2,55   | 3,08       |
| Arabinsäure ? . . . . .                                                              | 5,82  | 6,43  | 3,17  | 8,32   | 2,01       |
| Metarabinsäure . . . . .                                                             | 3,82  | 5,70  | 2,57  | 3,22   | 8,47       |
| Pararabin ? . . . . .                                                                | 3,91  | 2,10  | 3,54  | 1,95   | 3,02       |
| Amylon . . . . .                                                                     | 8,40  | 6,20  | 6,32  | 16,50  | 11,95      |
| Zellstoff . . . . .                                                                  | 7,45  | 7,64  | 4,91  | 4,29   | 8,61       |
| Zucker . . . . .                                                                     | 5,55  | 4,29  | 3,94  | 4,40   | 3,66       |
| In Wasser und absolutem Alkohol leicht<br>lösliche Substanz (Kohlehydrat?) . . . . . | 2,70  | 6,47  | 7,41  | 8,21   | 1,95       |
| Cathartinsäure . . . . .                                                             | 5,25  | 4,88  | 2,03  | 2,50   | 2,26       |
| Äpfelsäure u. s. w. . . . .                                                          | 0,04  | 1,09  | Spur  | 0,17   | 1,24       |
| Oxalsäure an Calcium gebunden . . . . .                                              | 3,28  | 4,59  | 4,19  | 1,12   | 2,15       |
|                                                                                      |       |       |       | deutl. |            |
| Freie Chrysophansäure . . . . .                                                      | fehlt | Spur  | Spur  | Spur   | 1,01       |
| Chrysophan und Gerbstoff . . . . .                                                   | 17,18 | 14,17 | 8,22  | 4,83   | 7,84       |
| Emodin, Erythrorotin, Phaeoretin . . . . .                                           | 1,13  | 1,15  | 1,18  | 5,89   | 6,29       |
| Schwarzbraunes krystallinisches Harz . . . . .                                       | 1,00  |       | 2,59  |        |            |
| Weißes krystallinisches Harz . . . . .                                               | 0,15  | 0,70  | 0,49  | 2,32   | 2,75       |
| Fett . . . . .                                                                       | 0,05  | 0,15  | 0,32  | 0,17   | Spur       |
| Eiweißartige Substanzen . . . . .                                                    | 4,37  | 4,39  | 4,33  | 3,17   | 3,92       |
| Paracellulose, Vasculose, Pectin u. s. w. . . . .                                    | 13,81 | 10,90 | 8,68  | 16,10  | 10,72      |

I. Rheum Moscoviticum 1860. — II. Rheum Chinense 1877. —  
 III. Rheum palmatum 1873. — IV. Rheum Anglicum. — V. Rheum  
 Sibiricum.

Der Gehalt an Cathartinsäure, Gerbsäure und Chrysophan bestimmt den Werth der Rhabarber. Gute Rhabarber muß, mit Petroleumäther kalt extrahirt, einen farblosen Auszug liefern.

E. Keufeler (1) hat eine Untersuchung über einige in den *Sennesblättern* enthaltene Substanzen ausgeführt; die als *chrysophansäureartige Substanz* bezeichnete Verbindung ist darnach identisch mit der *Chrysophansäure*; der Rhabarber und die Sennesblätter enthalten auch *Emodin*; der in den Sennesblättern enthaltene krystallisirbare Zucker, *Cathartomannit* genannt, ist optisch inactiv, reducirt Gold-, Platin-, Quecksilber-, ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung *nicht* und zeigt die

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1878, 257, 289, 321, 353.

Zusammensetzung eines Dimannits. — Die in der Rinde von *Rhamnus frangula* enthaltene *Frangulinsäure* hält Keufslers nach Seinen Untersuchungen für ein *Trioxysterivat* des *Acetyl-anthrachinons*.

F. Sestini (1) veröffentlicht eine Analyse der *Süßholzwurzel* und vergleicht den Aschengehalt der Wurzel mit demjenigen des daraus gewonnenen Lakritzensaftes und des extrahierten Rückstandes. Er zeigt auch dabei, wie man, den heutigen Anforderungen der Agriculturchemie entsprechend, den Stickstoff der Albuminkörper gesondert von demjenigen der in siedendem Wasser löslichen und von coagulirbaren Substanzen befreiten Amidkörper bestimmt.

S. Elliot (2) giebt an, daß Glycerin aus dem *Safran* den Farbstoff besser ausziehe, als irgend ein anderes Lösungsmittel; Er empfiehlt deshalb statt des *Syrupus croci* ein *Glycerinum croci* als Arzeneimittel zu bereiten.

Dragendorff (3) beschreibt folgende Methode zur *Werthbestimmung* der *Zittwersamen*: 15 bis 20 g Samen werden mit 15 bis 20 ccm 10 procentiger Natronlauge und 200 ccm Wasser zwei Stunden im Wasserbade extrahiert, filtrirt, mit Wasser gewaschen, die Filtrate werden im Wasserbade auf 30 bis 40 ccm concentrirt, nach dem Erkalten mit Salzsäure neutralisirt, so gleich filtrirt, mit 15 bis 20 ccm Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag kann mit 8 procentiger Sodalösung gewaschen werden, zeigen sich Krystalle auf dem Filter, so werden sie später mit der Hauptmenge des *Santonins* vereinigt. Das Filtrat vom Salzsäureniederschlag wird mit Salzsäure stark angesäuert, 3 mal mit 15 bis 20 ccm Chloroform ausgeschüttelt; die mit Wasser gewaschenen Chloroformauszüge werden zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig Natronlauge gelöst, wenn nöthig filtrirt, mit Salzsäure stark angesäuert und kalt gestellt. Nach 2 bis 3 Tagen wird das ausgeschiedene *Santonin* gesammelt, mit

(1) Ber. 1878, 1249. — (2) Pharm. J. Trans. [5] 7, 462. — (3) Arch. Pharm. [8] 11, 300.

8 procentiger Sodalösung gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Auf je 10 ccm wässriger Flüssigkeit, aus der das Santonin gefällt war, können 0,002 g, auf je 10 ccm zum Auswaschen verwendeter Sodalösung 0,003 g Santonin der Summe zugerechnet werden. Die Zittwersamen enthalten auch ungefähr 2,25 Proc. ätherisches Oel und 3 Proc. in Petroleumäther lösliches Fett und Harz.

C. J. H. Warden (1) fand die *Asche von Behar-Opium* wie folgt zusammengesetzt :

|                                |              |
|--------------------------------|--------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,9839 Proc. |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Spur         |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Spur         |
| CaO                            | 7,1844 "     |
| MgO                            | 2,8104 "     |
| K <sub>2</sub> O               | 37,2405 "    |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,7006 "     |
| SO <sub>3</sub>                | 28,1419 "    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 10,9021 "    |
| CO <sub>2</sub>                | Spur         |
| Cl                             | Spur         |
| SiO <sub>2</sub> u. Sand       | 15,2740 "    |
| <hr/>                          |              |
|                                | 99,6878.     |

Jobert (2) macht Mittheilungen über die *Bereitung von Curare*.

O. Hesse (3) hat in der *Loturrinde*, das ist der Rinde der in Indien einheimischen *Symplocos racemosa*, drei Alkaloide aufgefunden, nämlich *Loturin*, *Colloturin* und *Loturidin*. Für das Loturin, welches aus seinen Lösungen in Aceton, Aether oder Alkohol leicht krystallisirt erhalten wird, ist charakteristisch, daß dessen Lösung in verdünnten Säuren intensive blauviolette Fluorescenz zeigt. Das Colloturin krystallisirt in langen glänzenden, an beiden Enden durch Pyramiden begrenzten Prismen, welche bei 234° sublimiren. Lösungen des Colloturins in ver-

(1) Chem. News 28, 146. — (2) Compt. rend. 66, 121. — (3) Ber. 1878, 1542.

dünnten Säuren zeigen blauviolette Fluorescenz. Das Loturidin ist amorph, seine Lösungen in verdünnten Säuren zeigen gleichfalls blauviolette Fluorescenz, welche bei starker Verdünnung der Lösung ganz besonders intensiv zum Vorschein kommt.

J. Jobst und O. Hesse (1) haben in den *Cotorinden* als einen neuen Bestandtheil die *Piperonylsäure* aufgefunden. Sie haben von derselben zahlreiche Salze und den Aethyläther dargestellt und einige Reactionen der freien Säure studirt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Protocatechusäure gebildet; concentrirte Salpetersäure erzeugt bei kurz dauerndem Erhitzen Nitropiperonylsäure und Methylenmononitrobrenzcatechin. Wird Piperonylsäure in der Kälte in concentrirte Salpetersäure eingetragen, so entsteht unter Kohlensäureentwicklung die Dinitroverbindung.

O. Hesse (2) macht darauf aufmerksam, daß das von Palm (3) aus der *Alstoniarinde* dargestellte *Alstonin* ein Gemenge von *Chlorogenin* und *Porphyryn* ist. Das von F. v. Müller und L. Rummel (4) aus der *australischen Alstoniarinde* dargestellte und *Alstonin* genannte Alkaloid dürfte unreines Chlorogenin sein.

Gerrard (5) hat in *Galläpfelinctur* die Abscheidung von Krystallen beobachtet, welche sich bei der Untersuchung als Ellagsäure erwiesen.

D. B. Dott (6) fand in der *Weidenrinde* Milchsäure.

E. Johanson (7) hat von verschiedenen *Weiden* die an den Blättern und jungen grünen Zweigen vorkommenden *pathologischen Gebilde* und zum Vergleiche auch die Blattspreiten und jungen Zweige untersucht und vornehmlich qualitative Reactionen mit dem in den Blättern und Zweigen einerseits und in den pathologischen Gebilden andererseits enthaltenen Gerbstoffe, sowie mit einer dem Quercitrin ähnlichen Substanz angestellt.

(1) Ber. 1878, 1081. — (2) Ber. 1878, 2284. — (3) JB. f. 1868, 615. — (4) Ber. 1878, 2146. — (5) Pharm. J. Trans. [8] 7, 485. — (6) Pharm. J. Trans. [8] 8, 221. — (7) Arch. Pharm. [3] 18, 108.



H. Senier (1) untersucht den *Farbstoff der Blumenblätter von Rosa gallica*. Die Blumenblätter wurden mit Aether von Fett und Quercitrin befreit, dann mit Alkohol extrahiert, die alkoholische Lösung mit Bleiacetat gefällt und die in Alkohol suspendierte Bleiverbindung mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zerlegt. Der Farbstoff scheint saurer Natur zu sein, er liefert mit Alkalien krystallisierte, mit den Oxyden der schweren Metalle amorphe Verbindungen. Die Bleiverbindung besitzt nach der Analyse folgende Zusammensetzung  $Pb_2C_{21}H_{20}O_{20}$ . Die Lösung des Farbstoffs giebt, je nachdem sie angesäuert oder alkalisch gemacht ist, charakteristische Absorptionsspectra.

R. Andreasch (2) hat die Asche der *Gartennelke (Dianthus Caryophyllus)* und der *Gartenrose (Rosa remontana)* untersucht. Er fand für die Gartennelke :

|                                | Wurzel | Stengel | Blätter | Blüthen       |
|--------------------------------|--------|---------|---------|---------------|
| K <sub>2</sub> O               | 28,38  | 23,00   | 85,51   | 49,41         |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,86   | —       | —       | —             |
| CaO                            | 45,26  | 45,16   | 27,69   | 5,85          |
| MgO                            | 4,48   | 5,48    | 8,27    | 3,68          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,88   | 7,95    | 6,42    | 7,19          |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | —      | —       | —       | deutl. Spuren |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,56   | Spuren  | —       | —             |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 11,22  | 10,25   | 10,94   | 14,84         |
| SO <sub>2</sub>                | 2,59   | 6,46    | 4,59    | 4,04          |
| SiO <sub>2</sub>               | 5,84   | 0,61    | 3,71    | 4,35          |
| NaCl                           | 0,59   | 0,44    | 0,71    | 2,85          |
| KCl                            | —      | 0,65    | 2,16    | 8,89          |
| Asche                          | 100,00 | 100,00  | 100,00  | 100,00        |
| Aschengehalt                   | 5,46   | 5,26    | 4,44    | 5,59 Proc.    |

Für die Gartenrose :

|                   | Wurzel | Stengel | Blätter | Blüthen |
|-------------------|--------|---------|---------|---------|
| K <sub>2</sub> O  | 18,45  | 14,25   | 33,18   | 47,41   |
| Na <sub>2</sub> O | 4,01   | 0,15    | 0,69    | 1,95    |
| CaO               | 40,88  | 51,50   | 81,29   | 13,25   |
| Asche             | 58,84  | 65,90   | 65,11   | 62,61   |

|                                | Wurzel | Stengel | Blätter | Blüthen       |
|--------------------------------|--------|---------|---------|---------------|
| Uebertrag                      | 58,34  | 65,90   | 65,11   | 62,61         |
| MgO                            | 7,15   | 7,62    | 9,28    | 5,84          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,86   | 4,23    | 2,49    | 0,97          |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | —      | —       | Spuren  | deutl. Spuren |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Spuren | —       | —       | —             |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 29,14  | 10,62   | 11,68   | 25,46         |
| SO <sub>3</sub>                | 1,95   | 2,22    | 4,81    | 3,17          |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,21   | 4,85    | 5,71    | 1,52          |
| NaCl                           | 0,85   | 4,56    | 1,47    | 0,98          |
| KCl                            | —      | —       | —       | —             |
| Asche                          | 100,00 | 100,00  | 100,00  | 100,00        |
| Aschengehalt                   | 2,04   | 2,31    | 9,48    | 6,27 Proc.    |

T. L. Phipson (1) fand in der *Wurzel von Fragaria vesca* eine der Chinagerbsäure ähnliche *Gerbsäure*, die er *Fragarianin* nennt. Diese Gerbsäure spaltet sich beim Kochen mit Salzsäure in Zucker und einen rothen amorphen Körper, das *Fragarin*. Das Fragarin ist in Wasser, Alkohol und Aether etwas löslich, in Kalilauge ist es mit schön rother Farbe löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es, Salpetersäure erzeugt eine gelbe Nitroverbindung (verschieden von Pikrinsäure), chlores. Kali und Salzsäure geben ein gelbes gechlortes Product. Beim Erhitzen des Fragarins entsteht etwas Brenzcatechin, beim Schmelzen mit Aetzkali etwas Protocatechusäure. Auch dem Chinovin und der Chinovasäure ähnliche Körper finden sich in der Erdbeerwurzel und etwas Tannin.

Ch. C. Drueding (2) fand bei der Analyse der Wurzelrinde des *Baumwollstrauches*: ein gelbes Harz, Fett, Tannin, Glycose, Gummi, Chlorophyll und Farbstoff. Die lufttrockne Rinde gab 6 Proc. Asche, welche Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen, Schwefelsäure und Phosphorsäure enthält.

J. Biddle (3) fand in der Wurzel von *Epilobium angustifolium*: Tannin, Gummi, Pflanzenschleim, Stärke, Zucker, Harz, Gallussäure und Extractivstoffe.

(1) Chem. News 33, 185. — (2) Pharm. J. Trans. [8] 3, 245. — (3) Pharm. J. Trans. [8] 3, 813.

Dragendorff (1) fand in den Blättern von *Celastrus obscurus*, welche in Abyssinien unter dem Namen *Add-Add* als Heilmittel gegen die Kollakrankheit angewendet wird :

|                                                |            |
|------------------------------------------------|------------|
| Feuchtigkeit . . . . .                         | 5,60 Proc. |
| Asche . . . . .                                | 8,71 "     |
| Sand . . . . .                                 | 1,07 "     |
| Albumin . . . . .                              | 0,87 "     |
| Sonstige Eiweißkörper . . . . .                | 7,52 "     |
| Zellstoff . . . . .                            | 16,44 "    |
| Cuticularsubstanz, Vasculose, Lignin . . . . . | 16,84 "    |
| Pararabin . . . . .                            | 0,95 "     |
| Pectinsubstanz . . . . .                       | 8,18 "     |
| In Wasser löslicher Schleim . . . . .          | 8,48 "     |
| Aetherisches Oel . . . . .                     | 8,08 "     |
| Fett . . . . .                                 | 8,88 "     |
| Hars und Chlorophyll . . . . .                 | 2,64 "     |
| Phlobaphen . . . . .                           | 0,57 "     |
| Gerbsäure . . . . .                            | 11,91 "    |
| Bitterstoffe (Celastrin u. s. w.) . . . . .    | 5,11 "     |
| Weinsäure u. s. w. . . . .                     | 2,48 "     |
| Oxalsäure (als Calciumoxalat) . . . . .        | 1,82 "     |
|                                                | <hr/>      |
|                                                | 100,00.    |

Das *Celastrin* ist dem *Menyanthin* ähnlich.

In dem abyssinischen Heilmittel *Tschuking* oder *Zerechtit*, welches aus den Blättern, Blüten und Früchten von *Ubyaea Schimperl* besteht, fand Dragendorff (2) :

|                                               |            |
|-----------------------------------------------|------------|
| Feuchtigkeit . . . . .                        | 6,11 Proc. |
| Asche . . . . .                               | 9,28 "     |
| Sand . . . . .                                | 2,81 "     |
| Ammoniak . . . . .                            | 0,98 "     |
| Albumin . . . . .                             | 0,98 "     |
| Sonstige Eiweißkörper . . . . .               | 11,74 "    |
| Zellstoff . . . . .                           | 85,19 "    |
| Vasculose, Cuticularsubstanz u. s. w. . . . . | 2,57 "     |
| Pararabin . . . . .                           | 2,27 "     |
|                                               | <hr/>      |
| Summe                                         | 71,78      |

(1) Arch. Pharm. [8] 12, 97. — (2) Arch. Pharm. [8] 12, 116.

|                                               | Uebertrag | 71,78 Proc. |
|-----------------------------------------------|-----------|-------------|
| Pectinsubstanz . . . . .                      | 2,82      | "           |
| Im Wasser löslicher Schleim . . . . .         | 1,98      | "           |
| Kohlehydrat (nicht Glycose) . . . . .         | 11,26     | "           |
| Aetherisches Oel . . . . .                    | 1,72      | "           |
| Fett und wenig Chlorophyll . . . . .          | 1,50      | "           |
| Harz und Chlorophyll . . . . .                | 2,05      | "           |
| Gerbsäure . . . . .                           | 2,82      | "           |
| Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure . . . . . | 8,61      | "           |
| Oxalsäure an Calcium gebunden . . . . .       | 0,96      | "           |
|                                               | <hr/>     | 100,00.     |

Ein drittes abyssinisches Heilmittel, welches gegen Bandwurm verwendet und *Kossala* genannt wird, besteht aus kleinen braunen Samen, deren botanische Abstammung nicht ermittelt werden konnte. Die Analyse ergab Dragendorff (1) :

|                                     |            |
|-------------------------------------|------------|
| Feuchtigkeit . . . . .              | 6,87 Proc. |
| Asche . . . . .                     | 5,96 "     |
| Albumin . . . . .                   | 1,85 "     |
| Legumin . . . . .                   | 2,85 "     |
| Unlösliche Eiweißkörper . . . . .   | 6,74 "     |
| Zellstoff . . . . .                 | 31,54 "    |
| Cuticularsubstanzen . . . . .       | 10,89 "    |
| Pectin . . . . .                    | 5,18 "     |
| Schleim im Wasser löslich . . . . . | 6,00 "     |
| Saccharose . . . . .                | 2,80 "     |
| Fett . . . . .                      | 18,96 "    |
| Harz in Aether löslich . . . . .    | 0,25 "     |
| Harz in Alkohol löslich . . . . .   | 2,55 "     |
| Bitterstoff . . . . .               | 1,88 "     |
| Gerbsäure . . . . .                 | 1,88 "     |
| Pflanzensäuren . . . . .            | 0,24 "     |
| Oxalsäure . . . . .                 | 0,11 "     |
|                                     | <hr/>      |
|                                     | 100,00.    |

O. Zander (2) erhielt durch Auspressen der von *Euphorbia Latyris* stammenden *Semin. Cataputiae minoris* ein fettes geruchloses Oel; das durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff ge-

(1) Arch. Pharm. [8] 118, 198. — (2) Arch. Pharm. [8] 118, 211.

wonnene Oel noch dagegen intensiv nach Knoblauch. Der entölte Rückstand der Samen gab mit Weingeist extrahirt ein weiches, scharfes Harz. Das Oel bewirkt, innerlich genommen, Brennen im Schlunde, Uebelsein mit Schwindel, endlich Erbrechen.

E. Heckel und A. Haller (1) fanden in dem Extracte der Blätter von *Potalia amara*, welches brechenenerregende Wirkungen besitzt, weder Strychnin, noch Brucin; der aus der Rinde des Stammes bereitete Extract schmeckt intensiv bitter, scheint aber nicht brechenenerregend zu wirken.

J. J. Bowrey (2) hat die auf Jamaica wachsende und dort durch ihre giftigen Eigenschaften berühmte *Urechitis suberecta* untersucht. Er erhielt aus den Blättern der Pflanze drei wirksame Substanzen, die Er *Urechitin*, *Urechitoxin* und amorphes *Urechitoxin* nennt; die frischen Blätter enthalten etwas mehr, als 0,5 Proc. wirksamer Substanzen. Urechitin wird aus den lufttrockenen Blättern durch Extraction mit Alkohol gewonnen, es krystallisirt in farblosen Nadeln, enthält Krystallwasser, ist in Wasser und verdünntem Weingeist fast unlöslich, leichter löslich in Aether, heissem Alkohol, Amylalkohol, Chloroform, Eisessig. Starke Säuren zerlegen es wie ein Glycosid. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es zur gelben Flüssigkeit gelöst, die allmählich roth und endlich purpurfarben wird; durch Zusatz einer Spur irgend einer oxydirenden Substanz vollzieht sich die Farbenwandlung schneller. Die Analyse ergab die Formel  $C_{28}H_{42}O_8$ . Urechitin schmeckt intensiv bitter (sebst in 40000facher Verdünnung) und wirkt sehr giftig. Urechitoxin wird aus den bei 100° getrockneten Blättern dargestellt, es ist krystallinisch, leichter löslich als Urechitin und leicht veränderlich; es wird durch Säuren gespalten in Urechitoxetin und eine Kupferoxyd reducirende Substanz, es ist bitter und giftig, die Analyse ergab  $C_{13}H_{20}O_5$ . Das amorphe Urechitoxin ist dem

(1) Pharm. J. Trans. [8] 7, 592. — (2) Chem. News 287, 166; Chem. Soc. J. 1878, 2, 252.

krystallisirten ähnlich, es ist noch nicht rein dargestellt. Die giftige Wirkung der Urechitis beruht auf dem Vorhandensein des Urechitin; das Urechitoxin entsteht durch Zersetzung des ersteren.

A. Herrera (1) untersuchte die Samen von *Thevetia yocoali* D. C., einem Baume, der in Mexico wächst und dort *Joyota* genannt wird. Er fand nebat einem fetten nicht trocknenden Oele, Eiweißkörper, Extractivstoffe und ein in vierseitigen Prismen krystallisirendes, in Alkohol leicht lösliches Glycosid, das Er *Thevetosin* nennt; dasselbe wird durch verdünnte Schwefelsäure gespalten in Glucose und einen harzigen Körper. Das Thevetosin ist sehr giftig, es wirkt als Emeticum.

Dragendorff (2) fand in den Zwiebeln von *Erythronium dens canis*:

|                                          |             |
|------------------------------------------|-------------|
| Feuchtigkeit . . . . .                   | 9,405 Proc. |
| Asche (mit 24 Proc. Phosphorsäure) . .   | 1,169 "     |
| Zellstoff . . . . .                      | 2,578 "     |
| Vasculose, Cuticulose u. s. w. . . . .   | 0,859 "     |
| Amylen . . . . .                         | 51,247 "    |
| Glucose in absolutem Alkohol löslich . . | 4,801 "     |
| Glucose im Wasserextract . . . . .       | 9,516 "     |
| Kohlehydrat (Arabinsäure?) . . . . .     | 9,085 "     |
| Dextrinartige Substanz . . . . .         | 3,390 "     |
| Metarabinsäure . . . . .                 | 0,954 "     |
| Pflanzensäuren (Citronen- und Weinsäure) | 0,530 "     |
| Oxalsäure . . . . .                      | Spur        |
| Albumin . . . . .                        | 0,011 "     |
| Eiweißartiges, im Wasser Unlösliches . . | 5,162 "     |
| Fett . . . . .                           | 0,185 "     |
| Harz . . . . .                           | 1,045 "     |
|                                          | <hr/>       |
|                                          | 99,874.     |

Martin (3) hat aus der Wurzelrinde des *Timbobaumes* (*Paullinia pinnata* Linn.) Stärke, ein Harz, ein ätherisches Oel, Tannin, eine organische Säure, Spuren von Traubenzucker und

(1) Pharm. J. Trans. [3] 3, 854. — (2) Arch. Pharm. [3] 13, 7. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 3, 1020.

ein Alkaloid isolirt, welches Er *Timbonin* nennt; das schwefels. Timbonin krystallisirt in weissen Nadeln.

M. Yvon (1) hat die Rinde der Wurzel von *Thapsia Garganica* und *Thapsia Silphium* untersucht, Er fand in der trockenen Rinde :

|               | T. Gargan.   | T. Silph.    |
|---------------|--------------|--------------|
| Stärke        | 22,510 Proc. | 26,124 Proc. |
| Gummi         | 5,179 "      | 5,421 "      |
| Gummiharz     | 5,759 "      | 4,271 "      |
| Harz          | 2,554 "      | 3,192 "      |
| Eiweiss       | 1,854 "      | 0,624 "      |
| Kalk          | 1,865 "      | 1,368 "      |
| Magnesia      | 0,677 "      | 0,697 "      |
| Eisen         | 0,370 "      | 0,224 "      |
| Thonerde      | 0,338 "      | 0,508 "      |
| Schwefelsäure | 0,297 "      | 0,300 "      |
| Phosphorsäure | 1,468 "      | 1,919 "      |
| Chlor         | 0,219 "      | 0,430 "      |
| Kieselsäure   | 2,715 "      | 0,707 "      |
|               | 100,000      | 100,000.     |

W. Ch. A. Busch (2) fällte den weingeistigen Auszug des Rhizomes von *Podophyllum peltatum* mit Wasser; der Niederschlag besteht der Hauptmasse nach aus einem in Aether löslichen Harze und einer amorphen, bitter schmeckenden Substanz, die kein Glycosid ist. Die wässrige Flüssigkeit enthält eine braune, bitter schmeckende Substanz, die nicht krystallisirt erhalten werden konnte und Zucker.

G. Martin (3) fand in den Samen von *Ligustrum Iboti* ein harzartiges, in Weingeist lösliches Glycosid, das Er *Ibotin* nennt; ferner Zucker, Mannitan und etwa 20 Proc. eines dem Olivenöl ähnlichen fetten Oeles. Der Aschengehalt der Samen beträgt 3,422 Proc.

Jagi (4) erhielt aus der Wurzel von *Paeonia Moutan* eine in Weingeist und Aether lösliche, bei 45° schmelzende krystal-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 8, 162. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 8, 424. — (3) Arch. Pharm. [3] 11, 338. — (4) Arch. Pharm. [3] 11, 335, 336, 337.

linische Substanz, deren Zusammensetzung jener der Caprinsäure nahe stehen soll. Er hält die Substanz für eine Fettsäure. In *Scopolia japonica* fand Er Solanin, dagegen kein Atropin, in der Rinde von *Evodia glauca* in erheblicher Menge Berberin.

M. Kuhara (1) giebt an, daß die Wurzel von *Lithospermum Erythrorhizon*, welche zur Bereitung des *Tokiopurpura* verwendet wird, 10 Proc. Glycose und 4 Proc. Invertzucker enthält. Der Farbstoff der Wurzel läßt sich durch Alkohol extrahiren, er ist dem Anchusin ähnlich. Der trockene Farbstoff ist eine amorphe dunkle Masse mit grünem Metallglanz, er löst sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol, ist aber in Wasser fast unlöslich; er ist schwach sauer, bei 95° erweicht er, bei höherer Temperatur verflüchtigt er sich zum Theil in rothen Dämpfen. Die alkoholische Lösung zeigt ein Absorptionsspectrum ähnlich dem des Alkannins, Zinnchlorür entfärbt die Lösung. Der Farbstoff besitzt die Formel  $C_{20}H_{20}O_{10}$ .

F. H. Trimble (2) untersuchte den weingeistigen Auszug von *Cimicifuga racemosa*. Er fand darin ein amorphes Harz, ein beim Verseifen Glycerin lieferndes Fett und eine Substanz, welche in grünlichen Prismen krystallisirte, die nicht näher untersucht wurde. Weder ein ätherisches Oel, noch ein Alkaloid, noch ein Glucosid konnte nachgewiesen werden.

A. Ogliastro (3) fand in dem in Sicilien wachsenden und gegen Wechselfieber angewendeten *Teucrium fruticans* ein stickstoffreies Glycosid *Teucriin* von der Zusammensetzung  $C_{71}H_{14}O_{11}$ . Durch Salpetersäure erhielt Er aus dem Teucriin eine krystallisirte Säure von der Formel  $C_8H_8O_5$ .

Katzujama (4) erhielt aus den entölten Samen von *Camellia japonica* eine blauweiße Substanz, die Er *Camellin* nennt; sie ist in kaltem Wasser kaum löslich, in Alkohol leicht

(1) Chem. News 29, 288. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 412. — (3) Gazz. chim. ital. 9, 440. — (4) Arch. Pharm. [3] 12, 384.



löslich, wird durch concentrirte Schwefelsäure und etwas Salpetersäure schön roth und liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Zucker. Die Analyse führt zu der Formel  $C_{68}H_{84}O_{19}$ .

Redwood (1) theilt einen Fall mit, in welchem eine Frau an den Folgen der giftigen Wirkung der Eibenbaumblätter starb.

E. Schmidt (2) prüft Bienenwachs auf beigemengtes Fichtenharz in folgender Weise: 5 g des Waxes werden mit 20 bis 25 g roher Salpetersäure einige Minuten gekocht, dann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und hierauf Ammoniak im Ueberchusse zugesetzt; die alkalische Flüssigkeit ist, wenn reines Wachs angewendet wurde gelb, bei Gegenwart von Harz wird sie dagegen von den entstandenen Nitroverbindungen rothbraun.

G. Del Sie (3) fügt Seinen (4) früheren Mittheilungen über den Pflanzentalg der *Vateria indica* weitere Angaben über Proben aus anderen Bezugsquellen bei. Er verbreitet sich namentlich über technische Verwendung und Bleichen des Talgs; es wurden auch diesmal etwa 75 Proc. Palmitinsäure gefunden, der Schmelzpunkt schwankt je nach dem Oelsäuregehalte in ziemlich weiten Grenzen.

Fr. Kessel (5) hat das Wachs von *Ficus gummitia* untersucht, welches von den Eingeborenen einiger Districte auf Java als Beleuchtungsmaterial verwendet wird. Das Wachs ist braun, spröde, schmilzt zwischen 60 und 70° und giebt an kochendes Wasser bedeutende Mengen eines braunen Farbstoffs ab, wobei es fast farblos wird. Das farblose Wachs kann durch Aether in zwei verschiedene Körper geschieden werden: Der im Aether schwer lösliche Körper ist krystallinisch, schmilzt bei 62°, ist nach der Formel  $C_{27}H_{46}O$  zusammengesetzt, giebt mit Phosphorpentachlorid ein Chlorid, mit Acetylchlorid ein bei 57°

(1) Pharm. J. Trans. [8] 8, 361, 375. — (2) Arch. Pharm. [3] 11, 211. — (3) Ber. 1878, 1249; Gazz. chim. Ital. 8, 107. — (4) JB. f. 1877, 954. — (5) Ber. 1878, 2112.

schmelzendes Acetat und dürfte als ein Isomeres des Cerylalkohols aufzufassen sein. Der im Aether leicht lösliche Körper krystallisirt in kleinen Warzen, schmilzt bei  $73^{\circ}$ , giebt auch ein Chlorid und ein Acetat und ist nach der Formel  $C_{15}H_{30}O$  zusammengesetzt. Bei der trockenen Destillation des vom Farbstoff befreiten Harzes wurde unter anderen ein bei  $62^{\circ}$  schmelzender, blätterig krystallisirender Körper von der Zusammensetzung  $x(C_6H_{12}O)$  erhalten, der bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure eine warzig krystallisirende Säure liefert.

H. Senier (1) hat Studien über die Löslichkeit verschiedener Sorten von Crotonöl in Alkohol angestellt und dabei gefunden, daß regelmässig ein Theil des durch Pressen gewonnenen Oeles in Alkohol unlöslich ist; dieser unlösliche Theil des Oeles ist auch ganz unwirksam. Er empfiehlt daher, für medicinische Zwecke das Crotonöl mit Alkohol zu extrahiren und nur den Theil zu verwenden, der nach dem Abdestilliren des Alkohols von der klaren Lösung zurückbleibt.

W. A. Tilden (2) hat Studien über ätherische Oele ausgeführt. Er untersuchte verschiedene Arten von Terpentintöl, Wachholderöl, Salbeyöl, Sadebaumöl, Lavendelöl, Orangenschalenöl, Bergamotöl, Citronenöl. Die allgemeinen Resultate der Untersuchung lassen sich folgendermassen zusammenfassen. Die Terpene ( $C_{10}H_{16}$ ), welche in den ätherischen Oelen so weit verbreitet sind, tragen unter deren Bestandtheilen am wenigsten zu dem charakteristischen Geruche bei. Die natürlichen Terpene sind farblos, vom spec. Gewicht 0,84 bis 0,86 und lassen sich in zwei Gruppen trennen: 1) Terpentingruppe. Siedepunkt  $156$  bis  $160^{\circ}$ , Schmelzpunkt des durch Einwirkung von  $NOCl$  entstehenden Nitroderivats  $129^{\circ}$ . Die Glieder dieser Gruppe liefern feste Terpinhydrate von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{20}O_2, H_2O$ . 2) Orangenölgruppe. Siedepunkt  $174$  bis  $176^{\circ}$ , Schmelzpunkt des Nitrosoderivats  $71^{\circ}$ . Die Glieder dieser Reihe liefern nach Wigger's Verfahren keine festen Terpinhydrate. Die

(1) Pharm. J. Trans. [8] 8, 705, 718. — (2) Pharm. J. Trans. [8] 8, 188.

Glieder jeder Gruppe sind allotrope Modificationen desselben Kohlenwasserstoffs, von einander durch ihr specifisches Drehungsvermögen unterschieden.

G. Bruylants (1) hat das ätherische *Rainfarn-* und *Baldrianöl* untersucht. Das Rainfarnöl ist leicht beweglich, gelblich, wird an Licht und Luft braun, riecht stark, an Campher erinnernd, sein spec. Gewicht bei  $15^{\circ}$  wurde  $= 0,923$  gefunden; es beginnt bei  $192^{\circ}$  zu sieden, bei  $270$  bis  $280^{\circ}$  geht der letzte Theil über. Es wurden als Bestandtheile des Rainfarnöles erkannt: ein zwischen  $155$  und  $160^{\circ}$  siedendes Terpen  $C_{10}H_{16}$ , ein Aldehyd von der Formel  $C_{10}H_{16}O$ , *Tanacetylhydrür* genannt und ein Alkohol von der Formel  $C_{10}H_{18}O$ . Das Baldrianöl, das schon wiederholt untersucht worden ist, enthält nach Bruylants ein Terpen  $C_{10}H_{16}$ , einen Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ , ferner Ameisen-, Essig-, Baldriansäure-Borneoläther  $C_{10}H_{17}CHO_2$ ,  $C_{10}H_{17}C_2H_5O_2$  und  $C_{10}H_{17}C_5H_9O_2$ , endlich einfaches Aether-Borneoxyd  $C_{10}H_{17}OC_{10}H_{17}$ . Es stehen also auch hier die Bestandtheile der Oele in sehr einfachen Beziehungen zu einander, wie in so vielen anderen Fällen.

Pattison Muir und S. Sigiura (2) haben Ihre (3) Untersuchungen über das ätherische Oel von *Salvia officinalis* fortgesetzt. Eine neuerlich verarbeitete Portion des Oeles lieferte wenig von einem bei  $152$  bis  $156^{\circ}$  siedenden Terpen der Formel  $C_{10}H_{16}$ , dem etwas Cymol beigemischt war; spec. Gewicht bei  $15^{\circ}$   $0,8435$ ; specifisches Refractionsvermögen  $0,546$  für  $D$ ; specifisches Drehungsvermögen  $+12,4^{\circ}$ . Eine größere Menge des Destillats zeigte den Siedepunkt  $162$  bis  $167^{\circ}$ , die Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}$  (enthielt auch etwas Cymol), das spec. Gewicht  $0,8653$ , spec. Refractionsvermögen  $0,538$ , spec. Drehungsvermögen  $+13,4$ . Es sind also gegenüber den aus dem früher verarbeiteten Oele gewonnenen Producten bedeutende physikalische Unterschiede vorhanden. Das bei  $162$  bis  $167^{\circ}$  siedende

(1) Ber. 1878, 449. — (2) Chem. Soc. J. 1878, II, 292; Chem. News 37, 211; Pharm. J. Trans. [3] 8, 191, — (3) JB. f. 1877, 957.

Product lieferte bei Behandlung mit Chromsäure etwas Terephthalsäure und Essigsäure, beim Behandeln mit Salpetersäure Oxalsäure. Durch Einwirkung von Brom und nachherige Destillation entsteht *Cymol*; Salzsäure erzeugt aus dem Terpen keine starre Verbindung. Aus einem ganz reinen, durch Destillation aus Salbeiblättern gewonnenen Oele wurde das zwischen 197 und 203° siedende *Salviol* abgeschieden; dessen spec. Refraktionsvermögen wurde 0,495, dessen spec. Drehungsvermögen + 16,19 gefunden. Verdünnte Salpetersäure erzeugte aus dem *Salviol* etwas Oxalsäure und eine bei 174° schmelzende Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{16}O$ . Salzsäure übte keine bemerkenswerthe Wirkung auf *Salviol*; durch Behandlung mit Brom und darauffolgende Destillation wurde eine Flüssigkeit erhalten, aus der sich Krystalle eines Körpers von der Zusammensetzung des Camphers abschieden. Durch Destillation des *Salviols* mit Phosphorpentoxyd entstand *Cymol*. Die bei 264 bis 271° siedende Fraction des Salbeiöls ist dicklich, dunkel smaragdgrün, zeigt die Zusammensetzung  $C_{15}H_{24}$  und das spec. Gewicht 0,9137 bei 12°. Chromsäure erzeugt aus dieser Fraction Essigsäure, Kohlensäure und eine harzige Masse; Schwefelsäure, sowie Brom liefern keine für die Untersuchung geeigneten Producte.

N. A. Kuhn (1) gibt an, daß das *Zimmtblätteröl* anfangs nach Muscatnufs, hinterher nach Gewürznelken rieche und einen scharfen Geschmack besitze. Durch entsprechende Reactionen hat Er in dem Oele Zimmtsäure und Eugensäure nachgewiesen.

E. Buri (2) hat einige Versuche mit dem *ätherischen Oele* von *Thymus Serpyllum* angestellt. Das Oel ist linksdrehend, fängt bei 180° an zu siedern, der Siedepunkt steigt allmählich. Bei 350° geht noch grünlichgelbes dickflüssiges Oel über. Bei der Destillation tritt Essigsäure nebst einer Spur einer höheren Fettsäure auf. Durch Kalilauge lassen sich aus dem Oel zwei

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 618. — (2) Arch. Pharm. [3] 13, 485.

phenolartige Körper ausziehen, der eine ist farblos und kommt in größerer Menge vor, der andere ist gelb, ist nur spurenweise vorhanden und färbt sich mit Eisenchlorid bräunlich-violett. Der farblose, phenolartige Körper ist stark lichtbrechend, von thymianähnlichem Geruche, erstarrt bei  $-10^{\circ}$  nicht, giebt beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure, deren Kalisalz amorph ist; die Salze dieser Sulfonsäure werden mit Eisenchlorid intensiv blau. Dieses Phenol des Oeles von *Thymus Serpyllum* hat manche Aehnlichkeit mit dem Thymol, unterscheidet sich aber doch von dem letzteren in einigen Punkten.

G. Martin (1) erhielt durch Destillation einer *japanischen Zimmtinde* mit Wasserdämpfen ein *Zimmtöl*, das sich in seinem Verhalten von den bekannten Zimmtölsorten unterscheidet; es riecht nach Zimmtöl und Campher, wird durch concentrirte Schwefelsäure zuerst violett, dann indigoblau, prachtvoll grün und endlich braun gefärbt. Concentrirte Salpetersäure bildet mit dem Oele keine Krystallnadeln von Nitrobenzoesäure, sondern die Masse erstarrt wachsartig und wird beim Erwärmen wieder ölig. Durch Behandlung des Oeles mit festem Aetznatron verliert es den Zimmtölgeruch und es tritt reiner Camphergeruch auf; beim Behandeln mit Kaliumpermanganatlösung tritt Geruch nach Bittermandelöl auf.

M. Fileti (2) gelangt auf Grund von Experimenten zu der Ansicht, daß in dem *Bittermandelöl* und *Kirschlorbeeröl* eine Verbindung des *Benzaldehyds* mit der *Blausäure* enthalten ist, die einem Nitril der *Mandelsäure* entspricht. Diese Oele liefern nämlich beim Behandeln mit nascirendem Wasserstoff, beim Behandeln mit Chlor und endlich beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure ganz andere Producte, als diejenigen sind, welche man erhält, wenn man die genannten Reagentien auf Gemische von Benzaldehyd und Blausäure wirken läßt.

G. F. H. Markoe (3) hat das *flüchtige Oel der Blätter*

(1) Arch. Pharm. [3] 13, 837. — (2) Gazz. chim. ital. 6, 446. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 6, 1005.

von *Myrcia aoris* dargestellt. Beim Destilliren der Blätter mit Dampf geht zuerst ein Oel über, das specifisch leichter als Wasser ist, dann kommt ein Oel, das im Wasser untersinkt. Das frisch destillirte Oel ist farblos, an der Luft färbt es sich allmählich braun. Das specifisch leichtere Oel scheint ein Terpen zu sein; das specifisch schwerere Oel löst sich in Kalilauge, die Lösung gesteht nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei.

E. Hirschsohn (1) hat Seine (2) Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Reagentien gegen die wichtigeren Harze, Gummiharze und Balsame fortgesetzt.

J. Morel (3) liefert eine Zusammenstellung über botanische Abstammung, Gewinnung, Eigenschaften, chemische Zusammensetzung und Verwendung der Coniferenharze und ihrer Producte. Er behandelt: *Stralsburger Terpentın*, *Canadabalsam*, *gemeinen Terpentın*, *venetianischen Terpentın*, *Terpentın von Pinus Pumilio*, *Terpentın von Pinus Cembra*, *Terpentın von Pinus Halepensis*, *Tannenhartz*, *Galipot*, *Schusterpech*, *Holztheer*, *Oleum Cadinum*, *Terpentınöl*, *Wachholderbeeröl*, *Sadebaumöl*, *Oel von Juniperus Virginiana*, *Colophonum* und *Sandarac*.

G. Goldschmiedt (4) erhielt beim Schmelzen von einem aus Marokko stammenden *Ammoniakgummiharze* mit Aetzkali nebst Resorcin eine kleine Menge einer durch essigs. Blei fällbaren Substanz, welche durch Eisenchlorid prachtvoll roth gefärbt wird. Gewöhnliches Ammoniakgummi liefert diesen letzteren Körper nicht.

E. Buri (5) erhielt aus den weingeistigen Mutterlängen, welche bei der Darstellung des Amyrins resultiren, durch Eindampfen ein braunes amorphes Harz, aus welchem sich eine krystallisirte Säure, die *Elemisäure* darstellen liefs; dieselbe bildet kleine glänzende Krystalle, schmilzt bei 215°, ist in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Amylalkohol leicht löslich; sie ist linksdrehend. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:

(1) Arch. Pharm. [8] 113, 289, 514. — (2) JB. f. 1877, 960. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 21, 81, 281, 342, 542, 725, 886, 981, 1024. — (4) Ber. 1879, 860. — (5) Arch. Pharm. [8] 113, 385.

$C_{35}H_{56}O_4$ . Von Salzen wurden das Kalisalz und das Silber-  
salz untersucht, welchen die respectiven Formeln zukommen :  
 $C_{35}H_{55}KO_4 + 18 H_2O$ ,  $C_{35}H_{55}AgO_4$ . In dem oben erwähnten  
braunen Harze finden sich neben der Elemisäure noch amorphe  
Harze, von denen ein Theil saurer, ein anderer Theil indifferen-  
ter Natur ist.

G. Ciamician (1) erhielt durch Behandlung von *Elemi-  
hars* mit Zinkstaub bei hoher Temperatur : Toluol, Meta- und  
Paraäthylmethylbenzol und Aethylnaphtalin.

C. Etti (2) erhielt aus dem malabrischen *Kinogummi* eine  
farblose, in Prismen krystallisirende Substanz, die er *Kinoïn*  
nennt; dasselbe ist nach der Formel  $C_{14}H_{12}O_6$  zusammengesetzt,  
verliert bei 120 bis 130° Wasser und geht in *Kinoroth*  $C_{28}H_{22}O_{11}$   
über; das Kinoroth verliert bei 160 bis 170° abermals Wasser  
und verwandelt sich dadurch in einen Körper von der Zusam-  
mensetzung  $C_{28}H_{20}O_{10}$ . Das Kinoroth, so wie das aus dem-  
selben entstehende Anhydrid fällen Leim; während Kinoïn mit  
Leimlösung keinen Niederschlag giebt. Etti hält auf Grund  
einiger mit dem Kinoïn ausgeführter Reactionen dasselbe für  
Gallussäure-Brenzcatechinmethyläther. Bei der trockenen De-  
stillation des Kinoroths entsteht hauptsächlich Phenol neben  
Brenzcatechin und in geringer Menge ein ätherartiger Körper  
(Anisol, Guajakol).

P. N. Arata (3) untersuchte das *Harz von Quebracho  
colorado* (*Loxopterigium Lorentii*, Griesbach). Dasselbe sam-  
melt sich als eingedickter Saft in den Rissen und Höhlungen des  
Baumes an, dasselbe ist rubinroth, leicht pulverisirbar, giebt ein  
ziegelrothes Pulver; es ist geruchlos, besitzt einen schwach ad-  
stringirenden Geschmack und ein spec. Gewicht von 1,3756; in  
Alkohol, Aceton, Essigäther ist es leicht löslich, in Benzol,  
Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Terpentinöl unlöslich,  
kochendes Wasser löst es vollständig und scheidet es beim Ab-

(1) Ber. 1878, 1844. — (2) Ber. 1878, 1879. — (3) Pharm. J. Trans. [8]  
9, 581.

kühlen zum Theil aus. Die alkoholische Lösung des Harzes zeigt ein Absorptionsspectrum. Bei der trockenen Destillation giebt das Quebrachoharz zwischen 100 und 120° ein beim Erkalten flüssig bleibendes und zwischen 240 und 245° ein beim Erkalten erstarrendes Destillat von Brenzcatechin. Beim Behandeln mit Salpetersäure liefert das Harz Oxalsäure und Pikrinsäure, beim Schmelzen mit Aetzkali Pyrocatechusäure und Phloroglucin; es dürfte demnach in dem Harze Catechin enthalten sein.

---

#### Thierchemie.

W. Marcet(1) hat Untersuchungen über den *Respirations-proceß* in bedeutenden Höhen angestellt.

R. Pott (2) hat die Resultate von Untersuchungen über die *chemischen Veränderungen im Hühnerei während der Bebrütung* veröffentlicht.

A. Takács (3) hat durch entsprechende Versuche die Frage zu lösen versucht, ob die Umwandlungsprocesse in den Geweben auch dann noch fortdauern, wenn aller Sauerstoff aus dem Blute entfernt ist. In einer Versuchsreihe wurde nach Unterbindung der Arteria cruralis der eine Hinterlauf eines Kaninchens rasch abgeschnitten, der zweite erst nach 15 Minuten, in beiden werden in entsprechender Weise Glycogen, Zucker, Milchsäure und Fettsäuren quantitativ bestimmt. Die Mengen dieser Stoffe sind in dem zuerst abgeschnittenen Schenkel größer, als in dem nach 15 Minuten abgetrennten. In einer zweiten Versuchsreihe wurde wieder ein Schenkel amputirt, dann das Thier mit Schwefelwasserstoff vergiftet; nach 25 bis 30 Secunden langem Einathmen war das Thier todt; der zweite Schenkel

(1) Lond. R. Soc. Proc. 27, 293. — (2) Landw. Vera.-Stat. 22, 203. —

(3) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 372.



wurde erst 10 Minuten nach dem Tode abgetrennt. Die Untersuchung ergab diesmal nur minimale Differenzen im Gehalte an den genannten Bestandtheilen für beide Schenkel. Endlich wurde einem Thiere ein Schenkel abgetrennt, nach 15 Minuten wurde es mit Schwefelwasserstoff vergiftet und nun der zweite Schenkel amputirt. Die Resultate der Analyse stimmen mit denen der ersten Versuchsreihe. Daraus geht hervor, daß die Entziehung des *Sauerstoffs* im *Blute* die chemischen Umsetzungen in den Muskeln aufhebt. Ein Versuch bezüglich des Verhaltens des Glycogens in den Muskeln lehrte, daß dasselbe nach dem Tode rasch (nach 30 Minuten) verschwindet. Takács faßt die Ergebnisse, wie folgt, zusammen: 1. Unter den in den Muskeln gebildeten oder ihnen zugeführten Stoffen werden nicht nur das Glycogen, sondern auch Zucker, Milchsäure und Fettsäuren in Folge Aufhörung der Blutcirculation und gesteigerter Muskelcontraction vermindert. 2. Die Entziehung des Sauerstoffs im Blute hebt die Oxydation in den Geweben auf. 3. Das Glycogen in den Muskeln nimmt nach dem Tode rasch ab, Milchsäure und Fettsäuren werden dabei vermehrt. 4. Der Hauptsitz für die Oxydationsprocesse ist in den Geweben.

J. A. Wanklyn und W. J. Cooper (1) empfehlen zur *Bestimmung der Verbrennungswärme der Nahrungsmittel* eine Methode, nach welcher mit Kaliumpermanganat vollständig oxydirt wird und aus der verbrauchten Menge desselben der als Maß für die Verbrennungswärme dienende Sauerstoff berechnet wird.

E. Wolff, W. Funke, C. Kreuzhage und O. Kellner (2) beschreiben die Resultate von *Pferdefütterungsversuchen*, welche Sie auf der landwirthschaftlichen Versuchstation zu Hohenheim ausgeführt haben.

E. Wildt (3) hat Studien über die Vorgänge bei der *Verdauung des Schafes* angestellt, aus denen sich ergibt, daß

(1) Chem. News 38, 134. — (2) Landw. Vers.-Stat. 30, 125; 31, 19.  
— (3) Landw. Vers.-Stat. 32, 54.

durch den Verdauungsproceß ein sehr bedeutender intermediärer Stoffwechsel bedingt wird.

E. Wolff, W. Funke und O. Kellner (1) haben *Untersuchungen über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit* der sorgfältig getrockneten und der auf dem Felde in Dürre umgewandelten *Luzerne* angestellt.

H. Weiske und Th. Mehliß (2) haben durch Fütterungsversuche mit frischen Blättern von *Leontodon Taraxacum* und mit frischem *Equisetum arvense* dargethan, daß im Verdauungsapparate der *Gänse Rohfaser* nicht zur Verdauung gelangt.

J. Lehmann (3) hat Versuche über den *Einfluß der Nahrung auf die Knochenbildung* angestellt und nachgewiesen, daß bei jungen Thieren eine an Phosphaten ungenügende Nahrung nicht allein die Ausbildung des Skelets, sondern auch die der einzelnen Theile desselben wesentlich beeinflusst. Bei einem jungen Schwein, welches 126 Tage lang nur mit Kartoffeln gefüttert wurde, war Rhachitis die Folge. Bei anderen Schweinen von demselben Wurf, welche Kartoffeln, ausgelaugtes Fleischmehl und außerdem noch Phosphate gleich lange Zeit erhalten hatten, waren die Skelette normal ausgebildet; doch ergaben sich auch bei diesen Thieren Unterschiede nach der Art der zugesetzten Phosphate; zwei mit phosphors. Kalium gefütterte Thiere hatten porösere und specifisch leichtere Knochen, als die mit diesem Salze in Verbindung mit phosphors. und kohlen. Kalk gefütterten Schweine.

E. de Cyon (4) hat durch Fütterungsversuche die *physiologische Wirkung des Borax* studirt. Er fand 1. daß der Borax bis zu 12 g täglich dem Fleische zugesetzt werden kann, ohne eine Störung in der allgemeinen Ernährung zu veranlassen; 2. daß der Borax, dem Kochsalze der Nahrung substituirt, die Assimilationsfähigkeit für Fleisch bedeutend erhöht und, wenn ausschließlich Albuminatnahrung verwendet wird, eine bedeu-

(1) Landw. Vers.-Stat. 21, 425. — (2) Landw. Vers.-Stat. 21, 411. —

(3) Chem. Centr. 1878, 495; Landw. Vers.-Stat. 22, 58. — (4) Compt. rend. 87, 845.

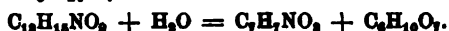
tende Zunahme des Körpergewichts bewirkt. Der Borax kann demnach anstandslos zum *Conserviren* des *Fleisches* verwendet werden.

E. Johanson (1) empfiehlt auf Grundlage einschlägiger Versuche zum *Conserviren von thierischen Substanzen* auf Reisen u. s. w. Lösungen von kohlenst. Kalium, schwefels. Kalium, Chlorkalium, eine Lösung aus einem Gemenge von 10 Thl. Alaun und 1 Thl. Salpeter, von Chlornatrium, von salpeters. Natron, schwefels. Thonerde, Zinksulfat, Quecksilberchlorid, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

M. Jaffé (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *synthetische Vorgänge im Thierkörper* fortgesetzt und auf das *Orthonitrotoluol* ausgedehnt. Dieses, an Hunde verfüttert, wirkt giftig, doch geht die Wirkung nach kleinen Dosen bald vorüber und die Thiere gewöhnen sich daran. Ein Theil des Orthonitrotoluols (etwa 10 Proc.) erscheint im Harn als *Orthonitrobenzoesäure*, Nitrohippursäure entsteht nicht; das Hauptumwandlungsproduct ist eine Verbindung von der Formel  $C_{14}H_{10}N_2O_{10} + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Diese Substanz krystallisirt in farblosen seideglänzenden Nadeln, ist in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol leichter löslich, in Aether unlöslich; sie schmilzt bei 148 bis 149°, reagirt sauer, zeigt starke linksseitige Drehung, reducirt alkalische Kupferoxydlösung, ebenso Wismuthoxydlösung und Silberlösung; mit Hefe versetzt geht sie nicht in Gährung über; sie ist eine Verbindung von Harnstoff mit einer Säure von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{15}NO_8$ , die Jaffé *Uronitrotoluolsäure* nennt. Diese Säure ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, sie zeigt linksseitige Circumpolarisation und reducirt alkalische Kupferoxydlösung. Spaltungsversuche durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure haben bis jetzt als ein Spaltungsproduct der Uronitrotoluolsäure den *Orthonitrobenzylalkohol*,  $C_7H_7NO_3$ , geliefert. Nach den bisherigen Versuchen

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1878, 518. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 47. — (3) JB. f. 1874, 985.

läßt sich über das zweite Spaltungsproduct vorläufig nur Folgendes sagen : 1. Es hat wahrscheinlich den Charakter einer Säure; 2. es reducirt alkalische Kupferoxydlösung; 3. es ist linksdrehend; 4. mit Hefe versetzt geht es keine Gährung ein. Vielleicht ist die Uronitrotoluolsäure eine ätherartige Verbindung des Nitrobenzylalkohols mit einer Säure von der Zusammensetzung :  $C_6H_{10}O_7$



Jaffé bespricht noch mehrere Angaben der letzten Zeit über das Vorkommen von reducirenden und drehenden Substanzen im Harn von Thieren theils im normalen Zustande, theils nach Fütterung mit verschiedenen Substanzen.

A. Christiani (1) hat das *Verhalten von Phenol, Indol und Benzol im Thierkörper* untersucht; Er hat folgendes festgestellt. Die Hühner können bei Fleischfütterung Phenolschwefelsäure bilden. Die mit Phenol von der Haut aus vergifteten Hühner scheiden dieses, wie die Säuger, als Phenolschwefelsäure aus. Das Huhn besitzt, wie die Säuger, die Fähigkeit, in den Magen gebrachtes Indol in Indican überzuführen. Benzol, welches Hühnern mit der Nahrung eingegeben wird, findet sich in den Entleerungen als Phenolschwefelsäure. — Der Froschharn enthält normal geringe Spuren gepaarter Schwefelsäuren, zeigt aber keine Indicanreaction. — Phenol sowie Indol werden aus wässerigen Lösungen von der Haut des Frosches aufgenommen und es treten dann je nach der Concentration Vergiftungserscheinungen verschiedener Intensität und wenn von den Giften genügend aufgesaugt wurde auch der Tod ein. Phenol und Indol werden von den Fröschen wie von den Säugern in Form gepaarter Schwefelsäuren ausgeschieden. Wird dem Aufenthaltswasser der Frösche Benzol zugesetzt, so erfolgen Vergiftungserscheinungen, die Thiere erholen sich aber bald und es läßt sich in dem Aufenthaltswasser kein Phenol und keine gepaarte Schwefelsäure nachweisen. Vergleichende Versuche

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 273.

lehrten, daß Kaninchen gegen Phenol weniger empfindlich sind, als Frösche und daß nach Einverleibung von Phenol das Kaninchen nicht unerheblich mehr gepaarte Schwefelsäure bildet, als der Frosch. Das Natriumsulfat kann für Frösche nicht als Gegengift bei Phenolvergiftungen angesehen werden, woran wohl die geringe Intensität des Stoffwechsels dieser Thiere schuld ist.

A. Christiani und E. Baumann (1) haben Versuche angestellt, um den Ort der Bildung der Phenolschwefelsäure im Thierkörper (2) zu ermitteln. Sie untersuchten Blut von Hunden, die mit Carbolsäure vergiftet waren, ferner Blut von Hunden, die nach Unterbindung der Uretheren mit Phenol vergiftet waren und endlich Blut von Hunden, die nach Unterbindung der Nierenarterien und -venen mit Phenol vergiftet waren; auch die Nieren wurden im letzten Falle untersucht. Aus den Versuchen geht hervor, daß der ausschließliche Ort der Bildung der Phenolschwefelsäure im Thierkörper die Niere nicht ist. Da nach Unterbindung der Uretheren bei Phenolvergiftung die Phenolschwefelsäure sich im Blute nicht anhäuft, so ist wahrscheinlich die Niere bei der Bildung der Phenolschwefelsäure gar nicht mehr betheiligt. Blut, dem Phenol und schwefels. Natrium zugesetzt ist, bildet beim Durchleiten durch eine Kalbliere keine Phenolschwefelsäure. Die Anhäufung der Phenolschwefelsäure in den Nieren nach Unterbindung der Uretheren beweist nur, daß die Nieren die im Blute vorhandene Phenolschwefelsäure rasch aufzunehmen und durch den Harn ausscheiden vermögen. Bei allen Versuchen konnte keine erhebliche Anhäufung von Phenolschwefelsäure im Blute constatirt werden, auch nicht nach Unterbindung der Uretheren oder der Nierengefäße.

E. Tauber (3) hat Versuche über das Verhalten des Phenols im thierischen Organismus angestellt. Er zeigt zunächst,

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 350. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 973.

(3) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 366; vgl. JB. f. 1877, 971 f.

indem Er gewogene Phenolmengen an Hunde verfüttert, dann Harn und Koth derselben auf Phenol quantitativ untersucht, daß nicht alles eingeführte Phenol ausgeschieden wird und Er schließt daraus, daß ein Theil desselben im Organismus oxydirt wird und da Er bei der Untersuchung des Harnes nur eine sehr geringe Menge Oxalsäure fand, so nimmt Er an, daß die Oxydation bis zur Kohlensäure gegangen ist.

F. Schaffer (1) hat durch Versuche an Hunden ermittelt, daß denselben mit dem Futter einverleibtes *Phenol* nur ungefähr 60 Proc. durch den Harn in Form gepaarter Schwefelsäure ausgeschieden werden; der Koth enthält keine Phenolschwefelsäure. Aus dem Reste wird nicht etwa Oxalsäure gebildet, wie man vermuthen könnte, sondern irgend eine aromatische Substanz, deren Natur noch zu erforschen ist und die als gepaarte Schwefelsäure ausgeschieden wird.

L. Brieger (2) hat Untersuchungen über die *Phenolausscheidung* durch den Harn bei Krankheiten und nach Tyrosingebrauch ausgeführt. Die Abweichungen von der normalen Phenolmenge sind bei gewissen Krankheitsgruppen so bedeutend, daß die verminderte respective vermehrte Phenolausscheidung bei diesen Krankheiten als eine sicher ermittelte Thatsache anzusehen ist. Obstipationen bewirken nur bei längerer Dauer, jedoch nicht immer, constant vermehrte Phenolausscheidung in nicht sehr hohem Grade. Nach der Einnahme von Tyrosin erscheint die Ausscheidung von Phenol, sowie der gepaarten Schwefelsäuren vermehrt. Beim Waschen der Salze der gepaarten Schwefelsäuren mit Alkohol trat immer ein blauer Farbstoff auf, der nicht näher untersucht wurde. Unverändertes Tyrosin war weder im Harn, noch in der Fäces zu finden.

C. Preufse (3) hat gefunden, daß *Protocatechusäure* bei der *Fäulnis mit Pankreas* in Brenzcatechin und Kohlensäure zerfällt; ein Aufguß der Blätter von *Ampelopsis hederacea*

(1) J. pr. Chem. [2] 18, 282; vgl. JB. f. 1877, 971 f. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 241. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 329.

lieferte bei der Pankreasfäulniß Brenzcatechin. Fütterungsversuche mit Protocatechusäure ergaben, daß ein Theil derselben unverändert durch den Harn ausgeschieden wird, daß ein Theil in Form einer Aetherschwefelsäure in den Harn übergeht und daß ein Theil in Kohlensäure und Brenzcatechin gespalten wird, welches letztere als Aetherschwefelsäure im Harn erscheint. Eine der Hippursäure analoge Verbindung entsteht aus der Protocatechusäure nicht. Daß zur *Entstehung des Brenzcatechins im Thierkörper* solche pflanzliche Nahrungsmittel das Material liefern, welche selbst kein fertiges Brenzcatechin enthalten, geht daraus hervor, daß der Harn eines Kaninchens, der bei Milchnahrung frei von Brenzcatechin blieb, nach Einführung eines Aufgusses der Blätter von *Ampelopsis hederacea* Brenzcatechin enthielt; dasselbe Resultat wurde nach Darreichung von Gras und Heu bei dem Kaninchen erzielt.

M. Nencki (1) hatte vermuthet, daß durch *Oxydation des Acetophenons im Thierkörper* Benzoylcarbonsäure entstehen werde; der Versuch hat diese Voraussetzung nicht bestätigt, indem das Acetophenon im Organismus zu Kohlensäure und Benzoëssäure oxydirt wird, welche letztere als Hippursäure austritt.

J. Munk (2) hat durch geeignete Fütterungsversuche an Hunden nachgewiesen, daß in dem Organismus des Hundes von dem Stickstoff des mit der Nahrung aufgenommenen *Salmiaks* zum Mindesten über die Hälfte in *Harnstoff* übergeht.

E. Salkowski (3) unterwirft die Versuche von Feder (4) über *das Verhalten des Salmiaks im thierischen Organismus* einer eingehenden Kritik, besonders auch dessen Methode der *Chlorbestimmung* im salmiakhaltigen Harn, deren Resultate Feder zum Nachweis für die unveränderte Ausscheidung des Salmiaks herangezogen hatte. Salkowski zeigt, daß bei salmiakhaltigen Harnen behufs der Chlorbestimmung kohlen-

(1) J. pr. Chem. [2] 18, 288. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 29. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 586. — (4) JB. f. 1876, 920; Zeitschr. Biolog. 12, 256; 14, 161.

Natron vor dem Einkäschern zugesetzt werden muß. Schliesslich spricht Salkowski die Ansicht aus, daß die Annahme des Ueberganges von Ammoniak in Harnstoff die beobachteten Erscheinungen am besten erklärt.

W. Schröder (1) schliesst aus einer Reihe von Versuchen, daß das *Ammoniak*, wenn es gebunden an Kohlensäure oder an Säuren, die im Kreislauf leicht zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, in den Organismus des *Huhnes* per os eingeführt wird, zum grössten Theil eine *Umwandlung in Harnsäure* erleidet.

G. Salomon (2) ist bei einer Untersuchung über *Verbreitung und Entstehung von Hypoxanthin und Milchsäure im thierischen Organismus* zu folgenden Resultaten gelangt: 1) Das Hypoxanthin ist ein normaler Bestandtheil des menschlichen Knochenmarks und verschiedener drüsiger Organe. 2) Das Hypoxanthin ist ein normaler Bestandtheil des Leichenblutes von Menschen und Hunden. 3) Das Vorkommen von Hypoxanthin im Leichenblut und in den Organen von Leukämischen gestattet mithin keinen Schluss auf eine diesen Kranken eigenthümliche Aenderung des Stoffwechsels. 4) Das Hypoxanthin findet sich mit seltenen Ausnahmen nur im Leichenblute. Sein Fehlen im Aderlaßblut beruht vermuthlich darauf, daß während des Lebens der eben gebildete Körper rasch weiter oxydirt wird. Das Gleiche gilt vom Xanthin. 5) Die Milchsäure ist ein nahezu constanter Bestandtheil des menschlichen Leichenblutes, ihr Vorkommen im Leichenblute von Leukämischen daher ohne pathognostische Bedeutung. 6) Die Milchsäure fehlt, ähnlich wie das Hypoxanthin und muthmaßlich aus demselben Grunde in der Mehrzahl der Fälle im Aderlaßblut. 7) Die Milchsäure des Leichenblutes ist höchst wahrscheinlich zum Theile von einer Zersetzung der Kohlehydrate des Blutes herzu-leiten. 8) Hypoxanthin und Xanthin können ausserhalb des

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 228. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 65.



Thierkörpers durch Pankreasverdauung und Fäulniß aus Fibrin dargestellt werden.

E. Salkowski (1) fand unter den Producten der *Pankreasverdauung* (resp. *Fäulniß*), indem Er Fleisch und Wolle verwendete, einen flüchtigen Körper, der mit reiner Salpetersäure versetzt eine klare purpurrothe Flüssigkeit liefert; ferner geringe Mengen von *Phenyllessigsäure*.

Musculus und von Mering (2) haben die *Umwandlung von Stärke und Glycogen durch Diastase, Speichel, Pankreas- und Leberferment* untersucht und gefunden: 1) Amylum wie Glycogen werden durch Diastase, Speichel und Pankreasferment in Achroodextrin, welches alkalische Kupferlösung reducirt und in Maltose gespalten; gleichzeitig tritt Traubenzucker in geringer Menge auf. 2) Nach verschiedener Ernährung (Kohlenhydraten und Albuminaten) giebt es in der Leber nur ein Glycogen. 3) In der todtenstarren Leber findet sich Maltose und Traubenzucker.

P. Picard (3) hat die *Harnstoffmengen* in verschiedenen *Organen* bestimmt. Er fand bei einem Hunde, dem die Organe 18 bis 20 Stunden nach der letzten Mahlzeit entnommen waren:

|                         |                   |
|-------------------------|-------------------|
| für 1000 g Muskel . . . | 2,47 g Harnstoff. |
| „ „ „ Gehirn . . .      | 1,10 „ „          |
| „ „ „ Leber . . .       | 0,48 „ „          |

Bei zwei Hunden, die während der vollen Verdauung getödtet waren, wurde gefunden:

|                   | I.  | II.               |
|-------------------|-----|-------------------|
| für 1000 g Muskel | 2,7 | 2,55 g Harnstoff. |
| „ „ „ Gehirn      | 1,5 | 1,80 „ „          |
| „ „ „ Leber       | 1,2 | 1,86 „ „          |

Diese Organe enthalten im letzteren Falle mehr Harnstoff, als ein gleiches Gewicht Blut und es scheint demnach während der Verdauung im Muskel, Gehirn und in der Leber Harnstoff gebildet zu werden.

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 420. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 408. — (3) Compt. rend. 87, 588.

Derselbe (1) hat Seine (2) Untersuchungen über den Gehalt der verschiedenen Organe an *Harnstoff* fortgesetzt. Er fand in der *Niere* mehr Harnstoff während der Secretion, als sonst, offenbar deshalb, weil im ersten Falle die Harncanälchen von Harn erfüllt sind. In der Flüssigkeit des Ductus thoracicus ist ungefähr so viel Harnstoff während der Verdauung enthalten, wie in dem Blute. In den *Muskeln* des *Kaninchens* fanden sich 0,3 bis 0,31 Proc. Harnstoff, in der Leber 0,03 bis 0,05 Proc. Wenn einem Hunde die Nerven, welche die Arteria hepatica umgeben, durchschnitten werden, so findet man zumeist den Harnstoffgehalt des Blutes etwas geringer, als unter normalen Verhältnissen.

Derselbe (3) fand in der *Milz* einen Eiweißkörper aus der Gruppe der *Globuline*.

Ch. Richet (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die *Magensaftsäure* fortgesetzt. Er wählte diesmal den *Magensaft der Fische*. Dieser ist schleimig, zähflüssig, sehr sauer, 1000 Thl. enthalten bis zu 15 Thl. freie Säure (auf HCl berechnet). Die in diesem Magensaft enthaltenen Metalle reichen nicht hin, um alles Chlor zu binden. Das nicht an Metalle gebundene Chlor ist als Salzsäure vorhanden, welche aber wenigstens zum Theile mit Tyrosin, Leucin und ähnlichen Substanzen in Verbindung ist.

P. Bert (6) stellt nach neuen Experimenten über die Form, in der die *Kohlensäure* im *Blute* und in den *Geweben* sich findet, folgende Sätze auf: 1) Der Austritt der Kohlensäure während der Athmung erfordert eine Dissociation der doppeltkohlensauren Salze des Blutes. 2) Diese Salze sind weder im arteriellen, noch im venösen Blute, noch in den Geweben gesättigt. 3) Das Leben der anatomischen Elemente kann nur bestehen, wenn die Kohlensäure gebunden ist. Sobald die Alkalien gesättigt sind und das Gas, welches im Ueberschusse vorhanden, einfach

(1) Compt. rend. 27, 998. — (2) JB. f. 1876, 926. — (3) Compt. rend. 27, 606. — (4) Compt. rend. 28, 676. — (5) JB. f. 1877, 985. — (6) Compt. rend. 27, 628.

absorbirt ist, tritt rasch der Tod ein. Dieser letzte Punkt ist von Bert schon früher für den Sauerstoff gefunden worden.

Setschenoff (1) hat eine Untersuchung ausgeführt über diejenigen Körper, welche die *Kohlensäureabsorption im Blutserum* bedingen. Zunächst prüfte Er die Ansicht von Sertoli (2), nach welcher alle im Serum enthaltene Kohlensäure an Mineralbasen gebunden ist, während das durch Phosphorsäure und Kohlensäure nicht gebundene Alkali mit den Eiweißkörpern verbunden ist, denen Sertoli einen scharf ausgeprägten sauren Charakter zuschreibt. Wäre das letztere in der That der Fall, so würden alle Fragen über den Zustand der Kohlensäure im Serum sowie über deren Fähigkeit, aus dem flüssigen Theile des Blutes in die Lunge zu diffundiren, sowie auch die Abhängigkeit der GröÙe der chemischen Absorption vom Drucke, eine äußerst einfache Erklärung finden. Man braucht nämlich nur anzunehmen, daß die Kohlensäureabsorption von Seite des Plasmas in einer Zersetzung der alkalischen Albuminate vermittelt dieses Gases besteht, welche desto mehr von der vollkommenen Erschöpfung (bei der die gesammte Quantität des im Albuminate enthaltenen Alkalis sich in Dicarbonat verwandeln würde) entfernt, je geringer die Spannung der zersetzenden Kohlensäure ist. Setschenoff ließ Kohlensäure von einer Mischung von NaOH und dialysirtem Eieralbumin, ferner von Serumcasein (Paraglobulin mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) absorbiren. Wäre Sertoli's Meinung richtig, so könnte in keinem Falle die Quantität der chemisch absorbirten Kohlensäure der Reaction der Dicarbonatlösung entsprechen, während die Resultate thatsächlich dieser Reaction entsprechen. Außerdem kochte Setschenoff eine Mischung von Paraglobulin mit  $\text{CO}_2\text{NaH}$  im Vacuum und theilte die Flüssigkeit in zwei Theile; obgleich die eine Hälfte unter geringerem, die andere unter größerem Drucke mit Kohlensäure gesättigt wurde, war keine Verschiedenheit in der chemischen Absorption wahrnehmbar. Auch aus einem Vergleich der Ex-

(1) Ber. 1878, 417; Bull. soc. chim. [2] 22, 370. — (2) Hoppe-Seyler, medic.-chem. Unters. 8. 850.

perimente mit Mischungen aus Dicarbonaten und Paraglobulin mit Versuchen der Kohlensäureabsorption der unter gleichen Bedingungen, wie die erwähnten Mischungen, im Vacuum ausgekochten reinen Dicarbonatlösung, hat sich gezeigt, daß Serum-casein nicht im mindesten die Zersetzbarkeit der Dicarbonate im Vacuum begünstigt. Dieses Experiment hat Setschenoff mit einer aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NaH}$  und dialysirtem Paraglobulin bereiteten Mischung wiederholt, weil das aus Serum ausgefällte Paraglobulin stets etwas Alkali enthält und deshalb vorausgesetzt werden konnte, daß die Unfähigkeit dieser Substanz, Dicarbonate zu zersetzen, von diesem Umstande bedingt wird. Jedoch auch dieser Versuch lieferte negative Resultate. Die Vermuthung Sertoli's wurde also nicht gerechtfertigt und es kann die Ursache, weshalb die chemische Absorbirbarkeit der Kohlensäure von Seiten des Serums vom Drucke abhängig ist, nicht den Eiweißstoffen zugeschrieben werden. Diese Erscheinung wird nach weiteren Experimenten wenigstens zum Theile durch das Fett des Serums verursacht. Setschenoff nahm eine Lösung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , deren Concentration der chemischen Absorbirbarkeit des Serums entsprach, mischte 100 ccm derselben mit dem aus 100 ccm Serum erhaltenen ätherischen Extracte und veranstaltete zwei parallele Experimente mit der Absorption bei mittlerem und geringem Drucke. Die GröÙe der chemischen Absorbirbarkeit erwies sich hierbei abhängig vom Drucke. Diese Erscheinung interpretirt Setschenoff so: Wird das Serum vor der Absorption von Gasen befreit, so geht ein Theil des Dicarbonats in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  über, welches die Fette verseift; bei darauffolgender Absorption von Kohlensäure verbindet sich diese nicht nur mit Carbonaten, sondern wirkt auch auf die Seifen. Setschenoff hält es für möglich, daß ähnliche Resultate Mischungen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit dem im Serum vermuthlich enthaltenen Lecithin geben werden. Nur das Eine kann als festgestellt angesehen werden, daß der flüssige Theil des Blutes in den natürlichen Verhältnissen weniger schwach gebundene Kohlensäure enthalten muß, als das künstlich von Gasen befreite und erst dann mit Kohlensäure unter dem der Spannung

dieses Gases in den Capillaren des Körpers entsprechenden Drucke gesättigte Serum.

Mratschkowsky (1) hat Untersuchungen über den Gehalt des *Blutserums der Grasfresser* an  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  angestellt und speciell dazu das Serum vom Kalbs- und Schafsblute ausgewählt. Er verglich unter einander die Resultate quantitativer Phosphorsäurebestimmungen im Diffusate des Serums und in der Asche des Serums und fand Zahlen, welche so gering sind, daß den Phosphaten eine merkliche Rolle in dem Abnehmen der Absorbirbarkeit der Kohlensäure vom Serum mit dem Drucke nicht zugeschrieben werden kann.

F. Hoppe-Seyler (2) theilt mit, daß das aus dem Pferdeblut erhaltene *Oxyhämoglobin* durch wiederholtes Umkrystallisiren unter  $0^\circ$  sich leicht rein darstellen lasse; es scheinen von demselben zwei Arten von Krystallen zu existiren. Die Analysen von mehrfach umkrystallisirtem Oxyhämoglobin aus Pferdeblut ergaben im Mittel: 54,87 Proc. Kohlenstoff, 6,97 Proc. Wasserstoff, 17,31 Proc. Stickstoff, 0,65 Proc. Schwefel und 0,47 Proc. Eisen. — Zur Entscheidung der Frage, ob das *Methämoglobin* ein besonderer chemischer Körper, oder ein Gemenge von löslichem Albuminstoff und Hämatin, oder wie vielfach behauptet ein Hyperoxyd des Hämoglobins sei, wurde Folgendes ermittelt. Im Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalt weicht das Methämoglobin vom Oxyhämoglobin nicht erkennbar ab. — Eine Lösung von viel Methämoglobin und etwas Oxyhämoglobin mehrere Stunden mit einem Wasserstoffstrom behandelt und dann mit sauerstofffreier Kalilauge versetzt, giebt Hämatin und Hämochromogen. Diesen Versuch hält Hoppe-Seyler nicht für entscheidend. — Wird eine frische reine Oxyhämoglobinlösung mit der Quecksilberpumpe von dem größten Theile des locker gebundenen Sauerstoffs befreit und dann bei warmer Stubentemperatur stehen gelassen, so bildet sich Methämoglobin neben Hämoglobin. Sieht man das Methämo-

(1) Ber. 1878, 420. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 3, 149.

globin als ein Hyperoxyd an, so muß man die unwahrscheinliche Annahme machen, daß ein Theil von noch nicht dissociirtem Oxyhämoglobin von dem andern sich den Sauerstoff aneignet. Wird eine verdünnte Lösung von Oxyhämoglobin mit Palladiumwasserstoff behandelt, so geht der ganze Farbstoff allmählich in Methämoglobin über, Hämoglobin entsteht dabei nicht. Der active Wasserstoff entzieht hier der Lösung offenbar Sauerstoff, bildet Wasser und der nun activ gemachte Sauerstoff verwandelt den Blutfarbstoff in Methämoglobin. Das Oxyhämoglobinmolekül liefert 1 Mol. Sauerstoff; dies reicht zur Oxydation von 2 Atomen Wasserstoff und zur Umwandlung des Farbstoffs in Methämoglobin aus. Es kann also das Methämoglobin kein Hyperoxyd sein. — Durch Fäulniß wird Methämoglobin in Hämoglobin umgewandelt und aus diesem läßt sich unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln krystallisirtes Oxyhämoglobin erhalten; Coagula aus Blutfarbstoff zeigen diese Erscheinung nicht, wenn sie durch Zusatz größerer Säuremenge und Erhitzen auf 80° dargestellt sind. — Methämoglobin ist eine Verbindung, welche auch bei Abwesenheit von Sauerstoff durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien in Hämatin und einen Eiweißstoff gepalten wird. Im Methämoglobin befindet sich das Eisen im Oxydzustand, im Hämochromogen, Hämoglobin und Oxyhämoglobin im Oxydulzustand. Bei der Spaltung von Oxyhämoglobin entsteht Hämochromogen, Sauerstoff und Eiweißstoff. Hämochromogen ist, wie Eisenoxydul, Indigoweiß und andere Stoffe im Stande, das Sauerstoffmolekül zu zerlegen und sich selbst oxydirend activen Sauerstoff zu bilden, welcher noch vorhandenes Oxyhämoglobin in Methämoglobin umwandeln kann. So ist es zu erklären, daß sich bei der Coagulation von Oxyhämoglobininlösung neben Hämatin Methämoglobin bildet und daß bei der Spaltung des Oxyhämoglobins fette Säuren, wie Ameisensäure und Buttersäure entstehen.

C. Liman (1) führt *Kohlenoxydhämoglobin* (2) in *Sauer-*

*stoffhämoglobin* über. Das *Blut* von Menschen, welche durch Einathmung von Kohlenoxyd vergiftet worden waren, wurde mit Wasser verdünnt, etwa eine halbe Stunde mit Luft geschüttelt und nach Zusatz von Schwefelammonium spectroscopisch untersucht. In Folge der Behandlungsweise hatte es das Verhalten des natürlichen Blutes wiedererlangt.

G. Hayem (1) hat mikroskopische Studien über die *Fibrinbildung im Blute* angestellt.

L. Fredericq (2) fand in dem flüssigen Theil des *Blutes von Octopus vulgaris* eine farblose, eiweißartige Substanz, welche mit Sauerstoff eine wenig beständige, dunkelblau gefärbte Verbindung bildet; Er nennt sie *Hämocyanin*. Das Hämocyanin spielt bei der Respiration des Octopus dieselbe Rolle, wie das Hämoglobin bei den Vertebraten. Das arterielle Blut des Octopus ist dunkelblau, das venöse farblos. Das Hämocyanin scheint die einzige Eiweißsubstanz des Octopusblutes zu sein, denn wenn man das mit Kochsalzlösung verdünnte Blut vorsichtig erwärmt, so tritt bei 68 bis 69° Gerinnung unter Abscheidung eines bläulichen Gerinnsels ein und man erhält beim Filtriren eine klare Flüssigkeit, die beim Erhitzen zum Kochen nicht mehr coagulirt. Durch Alkohol läßt sich das Hämocyanin gleichfalls aus dem Octopusblute als blaues Gerinnsel abscheiden. Durch Dialyse kann man aus dem Octopusblute Salze und andere leicht diffundirende Stoffe entfernen, die rückständige Flüssigkeit liefert dann beim Abdampfen bei niederer Temperatur einen blauen leimartigen Rückstand. Das Hämocyanin färbt sich an der Luft blau, im Vacuum wird es farblos, durch Hitze und Alkohol wird es coagulirt, Alkohol, Aether, Gerbsäure und viele Salze der schweren Metalle fällen es; es zeigt die allgemeinen Reactionen der Eiweißkörper. Beim Verbrennen hinterläßt das Hämocyanin eine sehr kupferreiche Asche. Das Kupfer scheint im Hämocyanin dieselbe Rolle zu spielen, wie das Eisen im Hämoglobin. Durch Säuren wird das Hämocyanin gespalten

(1) Compt. rend. 66, 58. — (2) Compt. rend. 87, 996.

in einen kupferfreien Eiweißkörper und in eine kupferhaltige Verbindung, welche in prismatischen Krystallen krystallisirt.

E. Salkowski (1) fand im *Harne* eines mit Fleisch und Speck gefütterten *Hundes Allantoïn*. Er macht ferner darauf aufmerksam, daß nach Seinen Versuchen auch bei Fleischfütterung die *Hippursäure* im Harn der Hunde nie ganz fehle. Im Maximum betrug bei Seinen Versuchen die ausgeschiedene Hippursäure  $\frac{1}{125}$  des Harnstoffs.

A. B. Prescott (2) untersuchte 44 *Harne*, die im frischen Zustande kein *Calciumoxalat* enthielten, nach längerem Stehen und fand, daß sich in 68 Proc. der untersuchten Harne im Mittel nach 5 Tagen Oxalate ausgeschieden hatten.

W. Weber (3) weist das *Indican im Harn* in folgender Weise nach: 30 ccm Harn werden mit ebensoviel rauchender Salzsäure und einem bis zwei Tropfen Salpetersäure gemengt und gelinde erwärmt; nach dem Abkühlen wird eine 2 bis 3 ccm hohe Schicht Aether zugesetzt und tüchtig geschüttelt; es schwimmt nach dem Absetzen auf dem Aether ein blauer Schaum, der Aether selbst ist rosen- bis carminroth oder violett gefärbt.

J. Munk (4) zeigt in einer ausführlichen Arbeit, daß die *Sulfocyansture* ein constanter Bestandtheil des Harnes (5) von Menschen, Hunden und Kaninchen ist. Zweckmäfsig wird die Säure in der Form des Silbersalzes abgeschieden.

C. Preusse (6) hat aus den Zerlegungsproducten des aus *Pferdeharn* dargestellten *Kresols* beim Schmelzen mit Kali den Schluß gezogen, daß im Pferdeharn *o*-, *p*- und *m*-*Kresol* als Aetherschwefelsäure enthalten sind. Ein Gemenge der drei Kresole entsteht auch bei der trockenen Destillation der Pflanzen und es liegt nahe, zu vermuthen, daß die Kresole in beiden Fällen aus denselben Bestandtheilen der Pflanzen ge-

(1) Ber. 1878, 500. — (2) Chem. News 37, 76. — (3) Arch. Pharm. [8] 13, 840. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1877, 509. — (5) Gscheidien, JB. f. 1877, 1001. — (6) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 355.



bildet werden. Die Beziehung der Kresole zum Eiweiß oder Tyrosin ist dadurch weniger wahrscheinlich geworden.

P. Kaltenbach (1) hat die Beobachtungen von Hofmeister (2) über *Lactosurie* bestätigt gefunden.

L. Disqué (3) ist bei Untersuchungen über das *Urobilin* zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Das von Maly künstlich dargestellte Urobilin ist als reiner Körper kaum anzusehen. 2. Durch weitere Reduction von Bilirubin oder Urobilin erhält man ein farbloses Product, das im Spectrum keinen Streifen zeigt und bei Behandlung mit Chloroform an der Luft sich in Urobilin verwandelt. 3. Diese Umwandlung in Urobilin geschieht durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft. 4. Anwesenheit von Säure scheint die Sauerstoffaufnahme aus der Luft und somit auch die Rückbildung in Urobilin zu begünstigen. 5. Ein in den Reactionen dem reducirten farblosen Urobilin entsprechender Körper findet sich im normalen Urin und ist offenbar identisch mit Jaffé's Chromogen. 6. Aus dem reducirten Urobilin im Harn bildet sich bei der Behandlung des Harns mit essigs. Blei, Alkohol und Salzsäure Urobilin. 7. Auch im pathologischen Urin ist neben dem Urobilin derselbe farblose Körper vorhanden. Der Urobilinstreif wird beim Stehen an der Luft viel stärker. 8. Im frischen normalen Harn war nicht, wie von Jaffé, Urobilin spectroskopisch nachzuweisen; nach längerem Stehen an der Luft fand sich im concentrirten Urin manchmal der Urobilinstreifen. 9. Im pathologischen Harn findet sich das Urobilin sehr reichlich bei allen Krankheiten, bei welchen eine sehr geringe Menge Harn entleert wird, also besonders bei reichlicher Schweissecrction und bei Stauung des Blutes im Venensystem, z. B. bei Herzfehlern, Lungenerkrankungen, besonders bei Pneumonie. 10. Die Menge des Urobilins im Harn ist nicht, wie Bogomoloff angegeben und wie vielfach angenommen, proportional mit der Höhe des Fiebers. Bei sehr

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 360. — (2) JB. f. 1877, 1003. —

(3) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 271.

hohem Fieber ist oft kein Urobilin im Harn spectroscopisch nachzuweisen.

L. Brieger (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *flüchtigen Bestandtheile der menschlichen Excremente* vervollständigt. An flüchtigen Fettsäuren fand Er Essigsäure, normale und Isobuttersäure, Valeriansäure und Capronsäure; ausser diesen Säuren waren immer Indol, Phenol und Skatol vorhanden. Das gereinigte Skatol zeigte den Schmelzpunkt  $93,5^{\circ}$  und gab bei der Analyse Zahlen, welche den Formeln  $C_{10}H_{10}N$  oder  $C_{10}H_{11}N$  entsprechen; nimmt man die letztere, so steht das Skatol zum Indol in dem Verhältnisse, wie Benzol zu Aethylbenzol. — Das *Skatol* scheint ein specifisches Product der Darmfäulniss zu sein, es wurde bei vielen, mannigfach variirten, auch unter Zusatz von Galle eingeleiteten Fäulnissversuchen niemals Skatol erhalten. Es scheinen somit besondere Bedingungen im menschlichen Darmrohr die Bildung des Skatols zu beeinflussen.

G. Roster (3) hat in acht schlecht genährten und längere Zeit hauptsächlich mit Kleie gefütterten Pferden *Darmsteine*, theils in grosser Anzahl (in zwei Fällen 225 und 36), theils von aussergewöhnlicher Grösse (1 bis 2,7 kg) aufgefunden und dieselben analysirt. Sie bestehen zu etwa 90 Proc. aus Ammoniummagnesiumphosphat, neben einigen Procenten an Phosphaten und Carbonaten von Calcium und Magnesium. Roster glaubt, dass sich die Darmsteine aus dem Magnesiumphosphat der Kleie gebildet haben, es sei aber noch darzuthun, in welchem physiologischen Processe bei so schlecht genährten Thieren die Ursache der Ausscheidung von so grossen Ammoniakmengen zu suchen sei. In einem Pferde wurde ein Magenstein von 616 g Gewicht gefunden, der fast ganz aus Calciumcarbonat besteht und nur geringe Mengen von Magnesiumcarbonat und Erdphosphaten enthält.

Ph. Schreiner (4) hat aus menschlichem Sperma, Kalbs-

(1) J. pr. Chem. [3] 17, 124. — (2) JB. f. 1877, 1004. — (3) Ber. 1878, 1887. — (4) Ann. Chem. 1884, 68.

leber, Kalbsherz, Stierhoden, ferner aus Leber, Milz, Lunge und Blut vom Rinde, aus Leber, Milz, Knochenmark und Blut von leukämischen Menschen Krystalle abgeschieden, die mit den sogenannten Charkot'schen *Krystallen* identisch sind und sich als das *phosphors. Salz einer neuen Base* erwiesen haben. Die salzs. Verbindung dieser Base gab bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel  $C_2H_5N$ , HCl führen.

H. Bayer (1) hat aus den Gallensäuren der *menschlichen Galle* durch Kochen mit Barythydrat die *Cholalsäure* dargestellt und durch weitere Prozesse gereinigt; diese Cholalsäure, sowie deren Barytsalz wurden analysirt und dabei für die Formel  $C_{18}H_{28}O_4$  passende Zahlen erhalten. Demnach wäre die Cholalsäure in ihrer Zusammensetzung weit verschieden von den anderen bis jetzt bekannten Cholalsäuren (2). Die Cholalsäure der menschlichen Galle liefert beim Erhitzen zwei *Dyslysine*, indem sie bei etwa  $180^\circ$  ein Mol. Wasser, über  $200^\circ$  aber ein zweites Mol. Wasser abgibt.

H. Tappeiner (3) hat die Producte der *Einwirkung von chroms. Kali und Schwefelsäure auf Cholsäure* untersucht. Die Cholsäure wurde bereitet, indem eingedickte Ochsen-galle in Wasser gelöst nach Zusatz von heiss gesättigtem Barytwasser 5 bis 7 Tage gekocht wurde, worauf nach dem Absetzen filtrirt und aus dem Filtrat nach Zusatz von Aether die Cholsäure ausgefällt wurde, welche sich weichharzig abschied, nach einigen Wochen aber krystallinisch wurde. Je nach dem Grade der Reinheit der abgeschiedenen Krystalle genügt für deren Reindarstellung Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol, oder es muß die Krystallmasse zerrieben, mit verdünnter Soda-lösung gewaschen und dann erst umkrystallisirt werden. Gleich zu Anfang der Oxydation der Cholsäure mit dem Chromsäuregemische entsteht die *Cholesterinsäure*; sie krystallisirt aus dem heissen Filtrate heraus und wird durch Umkrystallisiren aus

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 358. — (2) Vgl. JB. f. 1871, 855. —

(3) Ann. Chem. 1884, 211; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 77, 501.

Alkohol rein, in Nadeln erhalten. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, sie ist schwach rechtsdrehend, zeigt die Pettenkofer'sche Reaction nicht und ist nach der Formel  $C_{12}H_{16}O_7$  zusammengesetzt. Sie ist dreibasisch, es wurden Salze von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{13}O_7M_3$ ,  $C_{12}H_{15}O_7M$  und Gemenge von  $C_{12}H_{14}O_7M_2$  und  $C_{12}H_{13}O_7M_3$  dargestellt. Bei Temperaturen über  $100^\circ$  geht die Cholesterinsäure unter Abgabe von  $CO_2$  langsam in *Brenzcholesterinsäure*  $C_{11}H_{14}O_6$  über, rasch erfolgt diese Zersetzung bei  $198^\circ$ . Die von Redtenbacher (1) beschriebene Cholesterinsäure erwies sich als ein Gemenge der Säuren  $C_{12}H_{16}O_7$  und  $C_{11}H_{14}O_6$ . — Bei der Oxydation der Cholsäure durch Chromsäure entsteht immer ein Gemisch von fetten Säuren, dessen Zusammensetzung sich nach der Dauer der Oxydation richtet; aus diesem Gemisch wurden rein bisher nur Laurinsäure und Stearinsäure abgeschieden. Ausserdem wird bei der Oxydation der Cholsäure eine Säure von der Zusammensetzung  $C_{30}H_{52}O_6$  erhalten, die Tappeiner *Cholansäure* nennt. Dieselbe ist krystallinisch, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, rechtsdrehend und zeigt die Pettenkofer'sche Reaction nicht. Ihre Salze sind nach den Formeln  $C_{30}H_{47}O_6M$  und  $C_{40}H_{51}O_{12}M_6$  zusammengesetzt, von denen letzteres als  $C_{30}H_{46}O_6M_2 + C_{30}H_{48}O_6M_2$  angesehen werden kann. Gegen Salzsäure ist die Cholansäure sehr widerstandsfähig, durch Salpetersäure wird sie unter Entwicklung von salpetriger Säure in *Choloïdinsäure* verwandelt, welche Redtenbacher durch Oxydation der Choloïdinsäure mit Salpetersäure erhalten hat. — Wird die durch die jetzt gebräuchliche Molekularformel der Cholsäure ausgedrückte Molekulargröße festgehalten, so tragen selbstverständlich zur Bildung der gewonnenen Spaltungsproducte mehrere Moleküle Cholsäure bei. Von den Eigenschaften, welche die Cholsäure besonders auszeichnen, bleibt die Pettenkofer'sche Reaction höchst wahrscheinlich den höchsten Fettsäuren und das Drehungsvermögen der Cholansäure erhalten,

(1) Ann. Chem. Pharm. 53, 162.

während die toxischen Wirkungen keines der Spaltungsproducte aufweist.

A. Destrem (1) erhielt aus der *Cholalsäure* durch Destillation mit Zinkstaub ein Destillat von der Zusammensetzung  $C_{24}H_{32}$ . Dieses beginnt bei  $215^{\circ}$  zu sieden, das Thermometer steigt aber allmählich auf  $325^{\circ}$ ; die letzten übergelenden Portionen sind dickflüssig, im Halse der Retorte setzen sich nadel-förmige Krystalle ab. Kaliumpermanganat erzeugt in der Kälte aus der Cholalsäure Oxalsäure, Buttersäure und eine Säure von der Formel  $C_{24}H_{32}O_{15}$ . Diese Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, sie giebt beim Behandeln mit Alkohol und Chlorwasserstoff einen zusammengesetzten Aether.

P. Latschinoff (2) erhielt durch Oxydation der *Cholalsäure* sowie der vom Cholesterin derivirenden Säuren unter Anwendung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine kleine Menge Essigsäure, Kohlensäure und Redtenbacher's *Cholesterinsäure*  $C_8H_{10}O_5$ . Latschinoff ist der Ansicht, daß der Cholesterinsäure eine der Formeln  $C_8H_{12}O_6$ ,  $C_8H_{12}O_5$  zukomme und daß diese Säure identisch oder isomer mit der Camphersäure oder Oxycamphersäure ist.

Derselbe (3) beschreibt einige neutrale Oxydationsproducte des *Cholesterins*, welche bei dessen Oxydation in essigs. Lösung durch übermangans. Kalium neben den Cholesterinsäuren entstehen; es sind harzige Körper, von denen der eine wahrscheinlich nach der Formel  $C_{25}H_{40}O_3$ , der andere nach der Formel  $C_{25}H_{42}O_3$  (Trioxycholesterin) zusammengesetzt ist. Durch Oxydation des Cholesterinacetats mit Kaliumpermanganat wurde das *Diacetin des Trioxycholesterins*  $[C_{25}H_{40}O \cdot (C_2H_3O_2)_2]$  erhalten, welches beim Verseifen mit weingeistiger Kalilauge das Trioxycholesterin rein liefert. Bei der Oxydation des Cholesterins mit durch Eisessig verdünnter rauchender Salpetersäure wird in unbedeutender Menge eine in perlartigen,

(1) Compt. rend. 87, 880. — (2) Bull. soc. chim. [2] 30, 212. — (3) Ber. 1878, 1941; Bull. soc. chim. [2] 30, 586.

grünlichgelb gefärbten Blättchen krystallisirende Substanz erhalten, die nach den mit ihr angestellten Reactionen Trioxycholesterinsalpetrigsäureester sein dürfte.

W. Walitzky (1) erhielt durch Erhitzen von *Gehirncholesterin* mit Anilin auf  $180^{\circ}$  *Cholesterilanilin*, eine bei  $187^{\circ}$  schmelzende Base, welche leicht in siedendem Xylol, sowie in Schwefelkohlenstoff löslich ist; das schwefels., salpeters. und salzs. Salz dieser Base wurden untersucht. Cholesterin und krystallisiertes Toluidin lieferten beim Erhitzen das bei  $172^{\circ}$  schmelzende *Cholesterintoluidin*. Auch *Naphtylamin* giebt beim Erhitzen mit Cholesterinchlorid eine Base, welche bei  $202^{\circ}$  schmilzt.

P. Bert (2) erzielt eine dauernde *Anästhesie* ohne asphyktische Erscheinungen, indem Er ein Gemenge von  $\frac{5}{6}$  *Stickoxydul* und  $\frac{1}{6}$  Sauerstoffgas unter einem Drucke von  $\frac{6}{5}$  Atmosphären dauernd athmen läßt. Er ist der Meinung, daß sich in der Chirurgie für größere Operationen, bei denen eine länger dauernde Anästhesie erforderlich ist, das Stickoxydul wegen seiner Gefährlosigkeit bald allgemein Bahn brechen wird, wenn man einen Apparat construirt haben wird, der das Athmen des Gemenges von Stickoxydul und Sauerstoff unter erhöhtem Drucke bequem gestattet.

N. Grehan (3) hat durch Versuche an Hunden nachgewiesen, daß ein Thier, welches gezwungen wird, eine halbe Stunde in einer Atmosphäre zu athmen, welche  $\frac{1}{779}$  *Kohlenoxyd* enthält, so viel von diesem Gase aufnimmt, daß ungefähr die Hälfte der rothen Blutkörperchen unfähig werden, Sauerstoff aufzunehmen; in einer Atmosphäre, welche  $\frac{1}{1440}$  *Kohlenoxyd* enthält, verbindet sich der Blutfarbstoff von dem vierten Theil der rothen Blutkörperchen mit Kohlenoxyd.

C. Friedländer und E. Herter (4) haben umfassende Experimentaluntersuchungen über die *Wirkung der Kohlensäure*

(1) Ber. 1876, 1887. — (2) Compt. rend. 87, 728. — (3) Compt. rend. 88, 895; Dingl. pol. J. 280, 98. — (4) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 99.

auf den *thierischen Organismus* beim Einathmen an Kaninchen angestellt und durch dieselben Folgendes festgestellt. Zunächst müssen die Wirkungen kleiner Dosen von Kohlensäure bis etwa 20 Proc. von denen stärkerer Dosen streng unterschieden werden. Bei kleinen Kohlensäuredosen konnte niemals etwas anderes, als Reizerscheinungen, constatirt werden und man kann demnach behaupten, daß die Kohlensäure in diesen Dosen während einer Stunde eingeathmet, keine eigentlich giftigen Wirkungen ausübt, sondern lediglich eine Erregung der Athmung und eine Steigerung der Arbeit des Herzens bewirkt. Läßt man die Thiere dagegen Gasgemische mit etwas höherem Kohlensäuregehalt (etwa 30 Proc.) einathmen, so gesellen sich zu den Reizerscheinungen nach kurzer Zeit Depressionszustände; die Athmung wird langsamer und schwächer, indem die Athempausen sich verlängern und die Ausgiebigkeit der einzelnen Athemzüge abnimmt; der Blutdruck sinkt allmählich, die willkürlichen und Reflexbewegungen werden schwächer und hören später auf, die Thiere sinken um. Die Temperatur geht schnell und bedeutend herunter, die Thiere gehen in diesem Zustande im Laufe mehrerer Stunden zu Grunde. Bei maximalen Kohlensäuredosen dauern die Reizerscheinungen nur wenige Minuten, wobei indessen der Blutdruck länger über die Norm erhöht zu bleiben pflegt, als die Athmung; die Depressionserscheinungen treten sehr früh ein, die willkürlichen und Reflexbewegungen hören schon innerhalb einer Minute auf und der Tod des Thieres tritt unter zunehmender Lähmung der Athmungs- und Herzthätigkeit oft schon innerhalb einer halben Stunde ein. Während dieser motorischen Lähmung läßt sich eine Herabsetzung der Erregbarkeit der motorischen Nerven und Muskeln nicht nachweisen; die Kohlensäure muß demnach zunächst die centralen Apparate des Nervensystems außer Thätigkeit setzen. — Die Kohlensäure scheint eine direct schädliche Wirkung auf den Stoffwechsel auszuüben. Raoult (1) fand bei Kaninchen

(1) JB. f. 1876, 918.

während einer  $1\frac{1}{2}$  Stunden dauernden Einathmung eines 5,8 bis 23,2 Proc. Kohlensäure haltenden Gasgemisches eine erhebliche Herabsetzung der Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureausscheidung; Friedländer und Herter erhielten bei Anwendung höherer Kohlensäuredosen noch schlagendere Resultate. Schon 36 Minuten nach Beginn der Vergiftung ergibt sich eine deutliche procentische Herabsetzung der Sauerstoffaufnahme und der Kohlensäureausscheidung, unmittelbar vor dem Tode ist die Sauerstoffaufnahme fast verschwindend, die Kohlensäureausscheidung ein wenig höher, aber immerhin stark herabgesetzt. Es wird mithin durch eine hohe Kohlensäurespannung der Sauerstoffverbrauch und die Kohlensäurebildung in den Geweben des Körpers in hohem Grade verringert, obwohl dieselben von einem sauerstoffreichen Blute durchspült werden; die Sauerstoffaufnahme in das Blut wird bekanntlich durch den Kohlensäuregehalt der Athmungsluft nicht beeinträchtigt. Uebrigens haben die Versuche ergeben, daß noch bei einem Partialdruck von 77 Proc. Kohlensäure der Atmosphäre Kohlensäure vom Körper gebildet und abgegeben wird.

L. Poincaré (1) hat durch Thierversuche den schädlichen Einfluß der Dämpfe von *Schwefelkohlenstoff* auf den thierischen Organismus nachgewiesen.

E. Pfeiffer (2) hat einem Hunde in drei aufeinander folgenden Tagen 0,2 g, 0,5 g und 1 g *Oxalsäure* mit dem Futter gereicht, um deren *Giftigkeit* zu prüfen. Das Thier zeigte nicht die geringsten Erscheinungen eines Uebelbefindens. Die großen Mengen von Kalkphosphat, welche Hunde im Magen und Darm zu haben pflegen, könnten allerdings durch Bildung von Kalkoxalat die Wirkung abschwächen.

Paquelin und Joly (3) haben nachgewiesen, daß die *Hypophosphite*, ebenso wie die *Pyrophosphate*, den Organismus, wenn sie demselben einverleibt wurden, *unverändert verlassen*,

(1) Compt. rend. 87, 863. — (2) Arch. Pharm. [8] 113, 544. — (3) Compt. rend. 88, 1505.



dafs sie die Harnmenge vermehren und deshalb lediglich als Diuretica wirken.

L. Lewin (1) hat gefunden, dafs, wenn man Thieren eine Lösung von *Natriumsulfantimoniat* (Schlippe'sches Salz) subcutan, intravenös, oder in den Magen injicirt, dasselbe durch Kohlensäure zerlegt wird in Natriumcarbonat, Antimonpentasulfid und Schwefelwasserstoff; den Schwefelwasserstoff exhaliren die Thiere, besonders bei intravenöser Injection, schon während der Operation durch die Lungen. Das Blut solcher Thiere, denen grössere Mengen (etwa 1 g) Schlippe'sches Salz beigebracht wurden, zeigt dann dieselben Spectralerscheinungen, wie Blut, das man ausserhalb des Körpers mit einem Strome von Schwefelwasserstoffgas behandelt hat. Die durch den Schwefelwasserstoff im Blute entstandene neue Verbindung ist stabil, der ihr charakteristische Absorptionsstreifen im Roth läfst sich durch anhaltendes Durchleiten von Sauerstoff und Kohlenoxydgas nicht zum Verschwinden bringen.

E. W. Hamburger (2) hat eine Untersuchung über die *Aufnahme und Ausscheidung des Eisens* ausgeführt. Fütterungsversuche an Hunden mit Eisensulfat und quantitative Eisenbestimmungen im Harn und Koth haben ergeben, dafs nach Einführung von Eisensulfat in den Darm ein wenig Eisen mehr im Harn erscheint, also ohne Zufuhr von Eisensalz; die Hauptmenge des eingeführten Eisens erscheint im Koth. Das Eisen des Harnes war durch Schwefelammonium nicht nachweisbar, es dürfte sich also in einer Form befinden, wie im Hämatin.

H. Kolbe (3) theilt mit, dafs Er während 9 Monaten täglich 1 l einer 0,1 procentigen Salicylsäurelösung ohne irgend welchen Nachtheil zu sich genommen hat; es ist demnach der *anhaltende Genufs kleiner Mengen von Salicylsäure der Gesundheit nicht nachtheilig*.

(1) Berl. Acad. Ber. 1878, 462. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 191. — (3) J. pr. Chem. [2] 27, 847; Monit. scientif. [3] 9, 1407.

Ch. Livon und J. Bernard (1) haben die *Verbreitung* des dem thierischen Organismus *einverleibten salicyls. Natrons* untersucht. Sie fanden es beim Hunde im Speichel, in der Galle, dem Pankreassecrete, im Harn, in den Fäces und in der Cerebrospinalflüssigkeit, beim Meerschweinchen in der Milch.

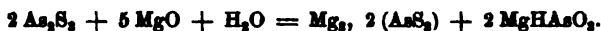
Blanchier und Bochefontaine (2) sind durch Versuche über *Wirkung und Ausscheidung der Salicylsäure* zu folgenden Resultaten gelangt: 1) Das salicyls. Natron erhöht die verschiedenen Secretionen, besonders die des Speichels. 2) Einem Hunde in den Magen gebracht erscheint es nach 45 Minuten im Harn, nach 20 Minuten schon im Speichel; man findet dann auch Spuren von Salicylsäure in der Galle, im Pankreassecrete. 3) Beim Menschen wird das salicyls. Natron durch die Nieren rasch ausgeschieden und geht nicht in den Speichel über; im Harn erscheint es hier schon nach 20 Minuten. 4) Die durch das salicyls. Natron bewirkte Hypersecretion des Speichels ist nicht durch eine directe Wirkung auf die Speicheldrüsen bewirkt, sie ist das Resultat der Wirkung auf die graue Substanz des Centralnervensystems, denn sie hört auf, wenn man die Chorda tympani durchschneidet. 5) Das salicyls. Natron wirkt energisch auf das Herz, wenn es in großen Dosen angewendet wird.

J. Béchamp und E. Baltus (3) haben die *Einwirkungen verschiedener Eiweißkörper auf den thierischen Organismus* bei deren intravenöser Injection studirt. Die verwendeten Eiweißkörper waren nach besonderen Methoden rein dargestellt. Manche Eiweißkörper verbleiben nach der Injection im Organismus, andere werden durch den Harn ausgeschieden; in dieser Hinsicht ist nicht die Menge, sondern die Qualität des injicirten Eiweißkörpers entscheidend. Manche von den injicirten Eiweißkörpern scheiden sich nach der Injection unverändert im Harn aus, andere haben im Organismus wesentliche Aende-

(1) Compt. rend. 87, 218. — (2) Compt. rend. 87, 657. — (3) Ann. chim. phys. [5] 11, 512.

rungen erlitten. Die Injection mancher Eiweiskörper führt erhebliche functionelle Störungen, ja selbst den Tod herbei; dieß gilt besonders für den Leim und selbst in gewissen Fällen für das Blutserum. Der Harn ist nach Injectionen von Eiweißlösungen meist alkalisch.

Ph. de Clermont und J. Frommel (1) machen darauf aufmerksam, daß die *Magnesia* ein treffliches *Gegengift* bei Arsenvergiftungen abgiebt, wenn arsenige Säure vorhanden ist, indem die arsenigs. *Magnesia* unlöslich ist; wenn sich aber Schwefelarsen gebildet haben würde, dann brächte man durch die Anwendung der *Magnesia* dasselbe theilweise in Lösung, indem die aus der folgenden Gleichung ersichtliche Reaction eintritt:



S. Capranica (2) hat die chemischen Reactionen des *Retinapigmentes* bei Reptilien und Vögeln untersucht. Der Farbstoff ist in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, er giebt eine charakteristische, grünblaue Färbung mit Jod und eine schnell verschwindende Bläuung mit concentrirter Salpetersäure. Sowohl die Farbstofftröpfchen selbst, als auch ihre Lösungen sind sehr lichtempfindlich und entfärben sich am Lichte sehr rasch. Was Löslichkeit, Farbenreactionen und Lichtempfindlichkeit betrifft, verhält sich das Retinapigment vollkommen wie der als Lutein bezeichnete gelbe Farbstoff des Eidotters und Capranica vermuthet, daß beide Farbstoffe identisch seien.

P. Geddes (3) hat an einer Species von grünen *Plattwürmern*, welche so wie *Hydra viridis* mit Vorliebe das Licht aufsuchen, beobachtet, daß dieselben am Lichte und besonders am directen Sonnenlichte Gasbläschen abscheiden. Dieses Gas, über Wasser aufgefangen, enthielt bis zu 52 Proc. Sauerstoff nebst einer geringen Menge Kohlensäure, der Rest war Stickstoff. Diese Thierchen können das Licht für längere Zeit nicht

(1) Compt. rend. 87, 332. — (2) Ber. 1878, 153. — (3) Compt. rend. 87, 1095.

entbehren, im Dunkeln gehen sie bald zu Grunde. Die grünen Planarien geben an Alkohol zuerst einen gelben Farbstoff, dann Chlorophyll ab; der nach dem Extrahiren mit Alkohol bleibende Rückstand giebt, mit Wasser gekocht, eine Flüssigkeit, die mit Jod Stärkereaction zeigt. — Quatrefages (1) bemerkt dazu, daß Er eine rothe *Meeresalge* untersuchte, die keine Chlorophyllkörner enthielt, sondern Körnchen von einem rothen Farbstoffe und die doch das Vermögen besaß, im Lichte Kohlensäure zu zerlegen.

W. Saunders (2) beschreibt einige Arten in Amerika vorkommender *Canthariden*, die als Ersatz für die europäischen Canthariden verwendet werden könnten.

D. de Jonge (3) hat in dem *Secrete der Bürzeldrüse* von Gänsen und wilden Enten gefunden: Casein, Albumin, einen phosphorhaltigen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Körper (Nuclein), einen phosphorhaltigen, in Aether löslichen, verseifbaren Körper (Lecithin), Fette mit niederen und höheren Fettsäuren, endlich *Cetylalkohol*. Von unorganischen Substanzen wurden gefunden: Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Chlor; wahrscheinlich waren auch freie Fettsäuren und Spuren von Seifen vorhanden.

C. Lieberman (4) hat die der Färbung vieler *Vogeleier* zu Grunde liegenden *Farbstoffe* untersucht. Die Farbstoffe liegen immer an der obersten Schicht; betupft man die Eischalen mit Salzsäure, so scheidet sich auf den Kohlensäureblasen der Farbstoff flockig aus; die Flocken sind stets mehr oder weniger grün gefärbt, in Alkohol lösen sie sich auf und man erhält dann von verschiedenen Eiern himmelblaue oder grüne Lösungen ohne Fluorescenz, blaugrüne mit blutrother Fluorescenz, selten röthliche, fluorescirende. Die Reindarstellung der Farbstoffe ist bis jetzt nicht gelungen. Die Lösungen der Farbstoffe zeigen ein sehr auffallendes Absorptionsspectrum, zwei scharfe,

(1) Compt. rend. 87, 1096. — (2) Arch. Pharm. [8] 11, 432. — (3) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 156, 287. — (4) Ber. 1878, 606.

noch in großer Verdünnung wahrnehmbare Streifen beiderseits von D. Manchmal wurden vier scharfe und ein verwaschener Streifen beobachtet; diese beiden Spectren gehören demselben Farbstoffe zu, das erstere tritt in stark saurer, das zweite in schwach saurer oder ammoniakalischer Lösung auf, sie können leicht in einander übergeführt werden. Diese Spectra sind für den zugehörigen, in den Eischalen der verschiedensten Vögel verbreiteten Farbstoff eben so charakteristisch, wie das des Oxyhämoglobins für Blut. Vom Spectrum des Blutes, sowie des Chlorophylls ist das Spectrum der Farbstoffe der Eierschalen verschieden. Die blauen und grünen Lösungen enthalten nach ihren Reactionen Farbstoffe, welche den Gallenfarbstoffen zugehören.

T. L. Brunton und J. Fayrer (1) haben durch Versuche an Thieren festgestellt, daß die gegen *Schlangengift* empfohlenen Mittel, wie Platinchlorid, Goldchlorid, Chlorzink, Quecksilberchlorid, salpeters. Silber, Carbonsäure, die Wirkung des Giftes abschwächen, wenn sie mit dem Gifte vor dessen Application gemischt werden; spritzt man aber dem Versuchsthiere das Gift ein und erst dann eine der genannten Substanzen, so tritt immer der Tod ein, wenn eine genügende Menge des Giftes angewendet wurde.

---

#### Gährung und Fermente.

Im wissenschaftlichen Nachlaß von Cl. Bernard fanden sich Studien über *Gährung*, die Berthelot (2) und sodann Ch. Blondeau (3) veröffentlichten. Die Schlussfolgerungen derselben sind: 1. Pasteur's (4) Theorie der Gährung ist überwunden. 2. Alkohol kann sowohl bei Zutritt als Abschluß

(1) Lond. R. Soc. Proc. 37, 465. — (2) Revue scientifique (Juni- oder Juliheft 1878). — (3) Monit. scientif. [8] 3, 959, 1032. — (4) JB. f. 1871, 829 u. f. 1875, 895.

von Sauerstoff ohne Hefe gebildet werden. 3. Das Ferment rührt nicht von Keimen her, die von Außen kommen, denn beispielsweise im Saft saurer Trauben entwickelt sich kein Ferment, mag jener auch mit Zucker versetzt werden, erst auf Zusatz eines Fermentes tritt Gährung ein. 4. In reifen und faulenden Früchten bildet sich Alkohol durch ein lösliches Ferment, es findet dann eine Decomposition der Früchte statt. Die Luft ist zu diesem Proceß absolut nothwendig. 5. Das lösliche Ferment findet sich im Fruchtsaft. 6. Bei der Gährung sind zwei Stadien zu unterscheiden: 1. die Decomposition, 2. die morphologische Synthese. L. Pasteur (1) findet diese Anschauung mit der früher von Cl. Bernard entwickelten so widerspruchsvoll, daß Er fast geneigt ist, sie für apokryph zu halten. Berthelot (2) entgegnet und legt der Pariser Academie Cl. Bernard's Manuscript vor (3). Pasteur (4) sowie Berthelot (5) behandeln darauf nochmals diesen Gegenstand. Es sei auf diese Streitschriften verwiesen, ebenso auf die folgenden von Pasteur (6), Berthelot (7) und Trécul (8). Berthelot wirft dabei die Möglichkeit auf, daß bei der Gährung in Folge der Fermentwirkung gleichzeitig Oxydation und Reduction stattfindet, wie bei der Einwirkung von Aetzkali auf Aldehyde und die beiden gebildeten Körper aber nicht wieder unter Wasseraustritt den ursprünglichen bilden, sondern weiter zersetzt werden. Es gelang mit Hülfe eines Stromes von fünf bis sechs Bunsen'schen Elementen und eines 12- bis 15mal in der Secunde functionirenden Commutators, die Wirkung so zu regeln, daß in schwach angesäuertem Wasser die Pole (Platincylinder) kein Gas entwickelten; als die Pole, die also abwechselnd Wasserstoff und Sauerstoff entwickeln, in Zuckerlösung gebracht wurden, liefs sich in derselben, wenn auch nur spurenweise, Alkohol nachweisen.

(1) Compt. rend. 37, 125. — (2) Compt. rend. 37, 128. — (3) Ebendasselbst 37, 185. — (4) Ebendasselbst 37, 185. — (5) Ebendasselbst 37, 188. — (6) Compt. rend. 37, 813, 1058, 1059. — (7) Ebendasselbst 37, 949. — (8) Ebendasselbst 37, 1059.

F. Hoppe-Seyler (1) entgegnet auf Bemerkungen von M. Traube (2) über *Fermentwirkungen*, welche schon im letzten Jahresbericht kurz angedeutet wurden.

A. Béchamp (3) erhebt U. Gayon gegenüber Prioritätsansprüche und führt zur Stütze Seiner Anschauungen über die *Gährung* (4) folgende Versuche an. Normaler glucosereicher (5) Harn in ammoniakalischer Gährung begriffen bildet Alkohol und Essigsäure, unter Abscheidung von granulösen Microzymen, Bac-  
terien und Vibrionen, die in Zuckerlösung gebracht dieselbe zur Gährung brachten, ebenso wenn sie in Stärkekleister eingetragen wurden.

Nach U. Gayon (6) werden *Rohrzuckerlösungen* wohl von *Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger* rasch *invertirt*, nicht aber von *Mucor mucedo*, *M. circinelloides*, *M. spinosus*, *Rhizopus nigricans*, vorausgesetzt, daß letztere Pilze vollkommen frei von den erstgenannten Organismen sind. Damit ist der Beweis erbracht, daß die Gährung der Saccharose wirklich, wie gewöhnlich angenommen ist, Folge zweier Processe ist, der zuerst eintretenden Inversion und der dann erfolgenden wirklichen Gährung. Wenn der *M. mucedo* und *circinelloides* bei Luftabschluß mit Invertzucker haltenden Lösungen zusammengebracht wird, entstehen Hefezellen, die wieder bei Luftzutritt in den *Mucor* übergehen. Der *M. spinosus* liefert weit weniger Alkohol wie der *M. circinelloides*. — Hieran knüpft sich eine Bemerkung von A. Trécul (7), die wieder eine Antwort von L. Pasteur (8) hervorruft; beide Mittheilungen drehen sich wesentlich nur um Prioritätsansprüche und Unterschiebungen. Pasteur (9) kommt später nochmals darauf zu sprechen, ebenso Trécul (10).

A. Müntz (11) hat die schon oft ausgeführten Versuche (12)

(1) Ber. 1878, 62. — (2) JB. f. 1877, 1022. — (3) Compt. rend. 88, 855. — (4) JB. f. 1866, 668. — (5) Absolutement dépourvue de glucose. — (6) Compt. rend. 88, 52; ausführl. in Ann. chim. phys. [8] 14, 258. — (7) Compt. rend. 88, 54. — (8) Ebendasselbst 88, 56. — (9) Ebendasselbst 88, 90. — (10) Ebendasselbst 88, 435. — (11) Compt. rend. 88, 49. — (12) JB. f. 1877, 1021.

über die *Gährung* in *Pflanzentheilen* bei Ausschluss von Sauerstoff derart wiederholt, daß erstlich jene (1) von dem betreffenden Gewächs nicht abgetrennt wurden, sondern in ungestörter Verbindung mit jenem zur Untersuchung kamen, dann, daß die von früheren Forschern gewählte Kohlensäureatmosphäre durch Stickgas ersetzt wurde. Während an der Luft nicht die Spur Alkohol gebildet wurde, war letzterer nachweisbar (etwa 0,1 Proc. des Pflanzentheils), als die Pflanzen in die Stickstoffatmosphäre kamen, wobei sie sich weiter entwickelten. Es geht daraus hervor, daß lebende Zellen bei Abwesenheit von Sauerstoff wie Hefezellen wirken können. Ausführlicher ist diese Arbeit in Ann. chim. phys. [3] 13, 543 erschienen.

A. Fitz (2) bringt eine Reihe von Mittheilungen, die Seine früheren Arbeiten (3) über *Schizomycetengährung* wesentlich ergänzen (4). — Die neueren Untersuchungen zeigten, daß die flüchtige Säure der *Glyceringährung* neben Buttersäure auch eine geringe Menge Essigsäure enthält. — Außer der durch den gebildeten Butylalkohol bedingten Störung der *Glyceringährung* treten noch andere, bisher nicht erklärte Unregelmäßigkeiten ein. So tritt mitunter ein *Schizomycet* auf, der die Schwefelsäure der anwesenden Salze zu Schwefelwasserstoff reducirt; tritt er erst gegen Ende der Gährung ein, so ist auch *Mercaptan* durch den Geruch nachweisbar. Diesen Uebelständen wird durch Wahl reines Aussaatmaterials und Kochen der Flüssigkeit vor der Aussaat vorgebeugt. — Die flüchtige Säure der *Mannigährung* ist Buttersäure mit etwas Capron- und Essigsäure. Die syrupöse nicht flüchtige ist Milchsäure. — *Stärke*. 100 g lufttrockene Stärke liefern etwa 35 g Buttersäure und 9 g Essigsäure, etwas Bernsteinsäure und Spuren einer syrupösen Säure, vielleicht Milchsäure. — *Inulin* vergähet eben so leicht wie Stärke, liefert Alkohol und flüchtige Säure, vermuthlich derselben Natur wie

(1) Beblätterte Rebensweige, Zuckerrüben. — (2) Ber. 1878, 42, 1890. — (3) JB. f. 1876, 843 u. 950; f. 1877, 1019. — (4) *Normaler Butylalkohol* hat mit Wasser gemengt nach Fitz den constanten Siedepunkt 93°; das Destillat enthält Alkohol und Wasser im Volumverhältnisse 2 : 1.



die Producte der Stärke; dasselbe gilt wohl auch für Rohrzucker, Dextrose und Levulose. — *Milchzucker* wird von *Schizomyceten* in Gährung versetzt und liefert Aethylalkohol mit etwas höheren Alkoholen; von Pilzen der Familien *Saccharomyces* und *Mucor* wird er weder invertirt noch in Gährung versetzt, wie ältere Angaben behaupten. — *Dulcitol* liefert wenig Alkohol, viel Buttersäure, verunreinigt mit kleinen Mengen höherer und niederer Säuren, eine Spur einer nichtflüchtigen. — *Quercitol* giebt weder Alkohol noch nichtflüchtige Säure, nur Normalbuttersäure; das Ferment ist verschieden von den Glycerinfermenten, vielleicht identisch mit dem weiter unten erwähnten sog. neuen Buttersäureferment. — *Erythrit*. Die Gährung wurde durch den Schwefelwasserstoffpilz gestört, auch Mercaptan wurde gebildet. — *Glycols*. *Calcium* vermochte nicht in Gährung versetzt zu werden. (Ein *Gemenge flüchtiger Fettsäuren* und zwar bestehend aus 3 g Capron-, 4 g Butter-, 3 g Essigsäure konnte mit 500 g Wasser vermischt und unter Ersatz des Wassers destillirt, bei einmaliger Operation durch fractionirtes Auffangen derart *getrennt* werden, daß die erste Fraction Capron-, die zweite Butter-, die dritte Essigsäure enthielt.) — Fitz bespricht darauf die im vorigen Jahresbericht (1) kurz berührten zwei *Bacillus*arten, von denen einer bei der Glycerin-gährung Butylalkohol liefert, der Butylbacillus, der andere Aethylalkohol, der Aethylbacillus, der mit dem *B. subtilis* (Cohn) identisch ist. Der erste ist schon mikroskopisch durch seine viel breiteren Formen (2 bis 3 Mikromm breit, 5 bis 6 lang) von dem zweiten dünnen schmalen Bacillus leicht zu unterscheiden. Jod färbt den ersten ganz oder doch an einigen Stellen violett bis schwarz (2), den zweiten gelb. Der Butylbacillus wurde zufällig nahezu rein erhalten. Bei neuen Versuchen mit frischen Kuhexcrementen wurden Gemische beider Bacillen erhalten. Durch Modification von Cohn's (3) Methode (Heu mit

(1) JB. f. 1877, 1021. — (2) Ob in allen Stadien der Entwicklung ist nicht ausgemacht. — (3) Beiträge, Biologie der Pflanzen 2, Heft 2.

Wasser einige Zeit gewaschen, die Waschflüssigkeit mit Glycerin, Salzen u. s. w. versetzt und auf 100° erhitzt) resultirte bei 40° nur Aethylalkohol, auffallenderweise auch nahezu keine Säuren, es war also nur *Aethylbacillus* anwesend gewesen. Als geradeso verfahren, nur nicht auf 100° erhitzt, wurde fast nur der *Butylbacillus* bemerkbar, der durch neuerliche Aussaat noch reiner erhalten werden konnte. Es scheint, daß also letzterer bei 100° schon zerstört wird. Das oben erwähnte neue *Buttersäureferment* (1), runde rosenkranzförmig angeordnete Zellen von 1,6 bis 1,7 mg Durchmesser, wurde erhalten durch Aussaat von Kuhexcrementen in milchs. Kalk. Die wenige Tage andauernde Gährung lieferte fast nur Normalbuttersäure, mit sehr wenig Essig- und Capronsäure und Spuren von Bernsteinsäure. Die oben beschriebenen Versuche mit Stärke unter Aussaat von reinem *B. subtilis* wiederholt, zeigten, daß die Stärkengährung unter diesen Umständen die beste Darstellungsmethode für *Buttersäure* sei und daß die ältere Käsemethode hinter dieser weit zurtücktrete. Auf die Details sei verwiesen. Fitz hält es für wahrscheinlich, daß die Buttersäure sowohl aus Zucker wie aus Stärke direct und nicht erst aus intermediär gebildeter Milchsäure entstehe. Die Benennung des *B. subtilis* als Buttersäureferment könnte verwirren, da diese Bezeichnung nach Pasteur jenem zukommt, das Milchsäure in Buttersäure verwandelt. Als Milchsäureferment wurden leider oft ganz verschiedene Fermente bezeichnet, weil man sich begnügte, das bloße Sauerwerden einer Rohr- oder Milchzuckerlösung, als von Milchsäure herrührend anzunehmen. — Ein dritter *Spaltpilz*, der *Glycerin* in Gährung setzt, ist in blauem Eiter enthalten. Dieser bildet in Glycerin eingesät unter andern das farblose Reductionsproduct eines blauen Farbstoffs, der beim Schütteln mit Luft aus jenem entsteht und gleich dem Lackmusfarbstoff sich gegen Säuren und Alkalien verhält. Der gleichzeitig gebildete Spaltpilz bildet

(1) Die drei erwähnten Fermente sind in einer beigeffügten Tafel gezeichnet und in der Abhandlung letztere noch näher erklärt.

elliptische Zellchen von 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Mikromm Länge und unmeßbarer Breite und ist ein Gährungserreger. — Die *Erythritgährung* wurde nochmals mit Kuhexcrementen-Rohausaat und darauf folgender Züchtung in Erythritlösungen vorgenommen. Es erscheinen hierbei mehrere Spaltpilze, am auffälligsten sind Zellen von Birnform, gegen Ende der Gährung von Citronenform, 1,5 mg breit, 2,5 bis 2,8 lang. Die Gährungsproducte aus 30 g Erythrit waren: eine Spur Alkohol, Normalbuttersäure mit sehr wenig Essig- und Capronsäure (im Ganzen 13 g Kalksalz), dann 12,7 g Bernsteinsäure. Diese Ausbeuten entsprechen recht gut einer Reaction, bei der aus 2 Mol. Erythrit, unter Abspaltung von 2  $H_2O$  und  $H_2$ , 1 Mol. Buttersäure und 1 Mol. Bernsteinsäure entstehen, ein Vorgang, der die Sauerstoffwanderung unzweideutig erkennen läßt. — Versuche mit *Glycerin* und verschiedenen Gährungserregern angestellt, ließen erkennen, daß jenes durch eine größere Zahl von Spaltpilzen in Gährung versetzt wird und daß die entstehenden Producte zum Theil verschieden sind. Ein dem *B. subtilis* sehr ähnlicher Pilz, entstanden aus Heuwaschwasser, vermag Glycerin nicht in Gährung zu setzen und ist ein Aërobium. Aus Heuwaschwasser entstand mitunter ein keulenförmiger Bacillus, der Gährungserreger ist. Auf *Mannit* wirkt dieser derart ein, daß aus 100 g desselben 26,3 g Aethylalkohol, 5,6 g Ameisensäure nebst einer Spur Bernsteinsäure entstanden. *Citronensäure* und Heuwaschwasser scheint durch einen besonderen kleinen dünnen Bacillus vergährt zu werden, hierbei entstehen Aethylalkohol und Essigsäure. *Aepfels. Calcium* wird durch drei verschiedene Spaltpilze in Gährung versetzt. *B. subtilis* ist gegen denselben unwirksam. 1. *Bernsteinsäuregährung*. Der Spaltpilz bildet dünne kleine, oft paarweise angeordnete Stäbchen. Aus 107 g Aepfelsäure wurde erhalten: kein Alkohol, 15,1 g Essigsäure, 62,23 g Bernsteinsäure, entsprechend 3 Mol. Aepfelsäure = 2 Mol. Bernsteinsäure + 1 Mol. Essigsäure + 2  $CO_2$  +  $H_2O$ . — 2. *Propionsäuregährung*. Spaltpilz, kurz cylindrisch. Gährung verläuft gemäß dem Vorgang: 3 Mol. Aepfelsäure = 2 Mol. Propion- + 1 Mol. Essigsäure + 4  $CO_2$  +  $H_2O$ . Ein Barytsalz, bestehend

aus 5 Mol. Propionat und 1 Mol. Acetat, zeigte nach Friedländer (1) nicht die dem ersteren entsprechenden rhombischen Formen, sondern war monoklin. Dieselbe Beobachtung machte Friedländer an einem von Fitz synthetisch bereiteten Gemenge obiger Zusammensetzung. — 3. *Buttersäuregährung* tritt manchmal statt der Bernsteinsäuregährung auf, wahrscheinlich verursacht durch einen besonderen Spaltpilz und nicht, wie man früher annahm, durch höhere Temperatur und durch einen Ueberschuß von zugesetztem Käse oder Hefe. Ausßer Kohlensäure wird noch Wasserstoff frei, die Reaction ist vielleicht gleich:  $2 \text{ Mol. Aepfelsäure} = 1 \text{ Mol. Buttersäure} + 4 \text{ Mol. CO}_2 + 2 \text{ Mol. Wasserstoff}$ . — *Milchs. Calcium* geht auch in *Propionsäuregährung* über, der Spaltpilz ist ein schmaler langer Bacillus, oft zu langen gekrümmten Ketten aneinandergereiht. Der Zerfall geht wahrscheinlich nach der Gleichung  $3 \text{ Mol. Milchsäure} = 2 \text{ Mol. Propion} + 1 \text{ Mol. Essigsäure} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  vor sich; im Versuch wurde auch eine geringe Menge Buttersäure nachgewiesen, die aber vermuthlich einer gleichzeitig stattgefundenen Buttersäuregährung entstammen dürfte. Auch hier wurde ein monoklin krystallisirendes Baryumpropionacetat beobachtet. Fitz weist noch auf die Gährung der Indigküpen hin, deren Natur sowie deren „Krankheiten“ so gut wie unerforscht sind.

J. W. Gunning (2) hat eine Reihe von Versuchen ausgeführt, in denen Er verschiedene fäulnisfähige und inficirte Substanzen, als getrocknete grüne Erbsen, Wasser und rohes Fleisch, Bouillon und Hefeabkochung unter den verschiedensten Verhältnissen im vollkommen luftleeren Raum, — im Stick- und Wasserstoffgase —, mit minimalen Mengen von Luft gemischt, — mit Sauerstoffabsorptionsmitteln — schließlich zuerst im Vacuum und dann mit Luft in Verbindung, längere Zeit (bis 18 Monate) sich selbst überliefs. Er beobachtete in allen Fällen keine oder so gut wie keine Fäulnis und dieß auch dort, wo

(1) Ber. 1878, 1897. — (2) J. pr. Chem. [2] 117, 266.

längere Zeit luftleer gehaltene Röhren dann mit der atmosphärischen Luft in freie Verbindung gebracht wurden. Gunning glaubt sich deshalb gegen die Theorie der *Anaërobiose* aussprechen zu müssen.

Th. Schlösing und A. Müntz (1) weisen nach, daß *Pilze*, wie *Penicillium glaucum*, *Aspergillus niger*, *Mucor mucedo*, *M. racemosus*, *Mycoderma vini* und *M. aceti* bei gleichzeitigem ungehindertem Zutritt von Sauerstoff auf *stickstoffhaltige* Nährlösungen derart wirken, daß sie nicht nur keine Bildung von Nitriten erkennen lassen, sondern im Gegentheile ammoniakalischen Stickstoff und den von Nitriten in ihren Organismus aufnehmen, gleichzeitig auch etwas freien Stickstoff bilden, so daß immer Stickstoffverlust nachweisbar ist. In Flüssigkeiten, die beide Stickstoffarten enthalten, wirken die genannten Gährungserreger vorwiegend auf die Ammoniakverbindungen. Die *Nitrification* (2) ist deshalb keine allgemeine Thätigkeit der kleinsten Organismen, sondern nur auf eine bestimmte Gruppe derselben beschränkt, über die Dieselben weiter berichten wollen.

F. H. Storer (3) fand in Uebereinstimmung mit Schlösing (4) und Warrington (5), daß die *Nitritbildung* aus Ammoniumsalzen nur mit Hülfe von *Bakterien* vor sich gehe und zwar am besten im Dunkeln. Er verwendete zu diesem Zweck mit Wasser ausgewaschenen Torf. Weder Eisenoxyd noch Mangansuperoxyd noch Gyps können diese Oxydation ohne Bakterien erwirken.

W. Willmott (6) hat eine Reihe von Versuchen angestellt über die *Fäulnisfähigkeit* inficirter und *gekochter* Flüssigkeit. Das hauptsächlichste Resultat ist, daß mit steigender Temperatur und Dauer der Einwirkung die Sterilisierung um so vollständiger erreicht werden kann.

(1) Compt. rend. 88, 982. — (2) Meusel, JB. f. 1876, 953. — (3) Chem. News 37, 268; Sill. Am. J. [3] 15, 444. — (4) JB. f. 1877, 1029. — (5) Diesel. JB. S. 222. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 8, 288.

F. Hoppe-Seyler (1) hat eine Reihe von Versuchen angestellt, die Seine früher (2) ausgesprochene Anschauung über die bei *Fäulnisprocessen* stattfindenden Erscheinungen bethätigen sollen. Die bei jenen stattfindenden Reductionen sieht Er als Folge der directen Einwirkung activen Wasserstoffs an, die Oxydationen sind indirecte Wirkungen des Wasserstoffs. Ferment ist nach Ihm nicht der organisirte Körper selbst, der die fermentöse Umwandlung bewirkt, sondern das in jenem enthaltene chemische Agens, das die Zerlegung der gährenden Substanz herbeiführt. Faulendes Fibrin oder auch defibrirtes Blut mit Wasser und Gyps im zugeschmolzenen (3) Rohr 2 1/2 Jahr liegen gelassen, entwickelte nach dem Oeffnen Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Stickstoff, aber keinen Wasserstoff, der *Gyps* war in Calciumcarbonat verwandelt, Indol war in beträchtlichen Quantitäten nachweisbar, ebenso Leucin, nicht aber Tyrosin; das faulende Fibrin wirkt also kräftig reducirend, entwickelt aber keinen Wasserstoff. — Beim Einschließen von faulendem Fibrin, Wasser, Calciumcarbonat und organischen Substanzen in möglichst luftfreien, durch Quecksilber abgesperrten Gefäßen, wurde nach oft vielmonatlichem Stehen Folgendes beobachtet. — *Glyxool* war zum größten Theil in Glycolsäure verwandelt, dabei entwickelte sich wenig Kohlensäure. — *Glyoxyls. Calcium* wird in viel glycols., wenig oxals. Salz umgesetzt. — *Glycols. Calcium* wird vollständig in Calciumcarbonat und Gase zersetzt, gleichzeitig das zugesetzte Fibrin (oder Cloakenschlamm) größtentheils zerlegt. Die Gase bestanden größtentheils aus Kohlensäure und Methan mit wenig Wasserstoff und noch weniger Stickstoff, anfangs prävalirte die Kohlensäure, dann das Methan. Es scheint, daß die Zersetzung zuerst nach  $(C_2H_3O_2)_2Ca + H_2O = CaCO_3 + 2CO_2 + CH_4 + 2H_2$  vor sich geht, sodann durch den Wasserstoff Reduction zu Acetat bewirkt wird, das sich nach  $(C_2H_3O_2)_2Ca + H_2O = CaCO_3 + CO_2 + 2CH_4$  umsetzt, während ein Theil des Wasserstoffs das Fibrin zerlegt. — *Fleischmilchs. Calcium*

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 1. — (2) Arch. ges. Physiol. 12, 1 (1876).  
— (3) In allen Fällen wurde so gut wie keine Luft mit eingeschlossen.

wird unter Entwicklung von Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff anfangs in ein Gemenge von essigs. und butters. Calcium verwandelt, in späteren Stadien scheint hauptsächlich Buttersäure gebildet zu werden. — *Isobuttersäure* wird nicht in Normalbuttersäure übergeführt. — *Glycerins. Calcium* geht fast vollständig in Essigsäure über, nach der Zusammensetzung der entwickelten Gase ( $\text{CO}_2$  72,98, H 16,51, N 11,51) (1), muß eine tiefergehende Reduction eingetreten sein. — *Weins. Calcium* liefert Essigbuttersäure neben etwas Bernsteinsäure, vielleicht nach der Gleichung :



*citronens. Calcium* nur Essigsäure und Buttersäure, wobei die Möglichkeit aufgeworfen wird, daß zuerst Essigsäure und Weinsäure gebildet werden, welche letztere dann erst weiter zerlegt werde. — *Asparagin* geht, doch nur theilweise, in Asparaginsäure über, die wieder zu Ammoniak und Bernsteinsäure reducirt wird. — Die Aehnlichkeit zwischen den Spaltungen, die der Fäulnißproceß und die Einwirkung der Alkalien bewirken, auf welche Hoppe-Seyler früher schon hinwies (2), zeigt sich auffallend bei der *Milchsäure*, die mit *Natronkalk* erhitzt unter Entwicklung von Wasserstoff nur Spuren von Keton, kein Propan, reichlich Essigsäure und Buttersäure, sowie höhere Säuren liefert. Der Proceß kann allgemein dargestellt werden durch  $n (\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{K}) + (n + 1) \text{ KOH} = 2 \text{ H}_2 + n (\text{CO}_2\text{K}_2) + (n - 1) \text{ H}_2\text{O} + \text{C}_{2n}\text{H}_{4n-1}\text{O}_3\text{K}$ . Es wird noch gefolgert, daß nur fette Säuren mit paarer Kohlenstoffatomzahl gebildet werden können. Glycolsäure mit Natronkalk erhitzt liefert Essigsäure. Hoppe-Seyler weist darauf hin, daß, wenn Carbonsäuren unter Wasseraufnahme Kohlensäure abspalten, Wasserstoff frei werden muß. Die Wasserstoffentwicklung ist in der That bei der Fäulniß von schwer reducibaren Stoffen reichlich, kaum wahrnehmbar bei solchen, die einer weiteren

(1) Die Gleichung  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ca} = (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ca} + 2 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2$  verlangt gleiche Volumina  $\text{CO}_2$  und H. — (2) Arch. ges. Physiol. 12, 8 und 9; physiol.-chem. Lehrbuch 1, 121.

Reduction durch nascirenden Wasserstoff fähig sind. Außerdem entstehen Reductionerscheinungen bei Luftabschluß, wie die des Gypses (siehe oben), was beweist, daß bei der Fäulniß der Wasserstoff auch wirklich activ ist. — Hoppe-Seyler hat hieran anschließend die Einwirkung von mit Wasserstoff beladenem Palladium unter verschiedenen Verhältnissen studirt (1) und zieht aus den Reductionswirkungen den Schlufs, daß nicht der Palladiumwasserstoff oder der in Gasform entweichende Wasserstoff, sondern nur der nach Graham polarisirte oder active Wasserstoff wirkt. Der active Wasserstoff reducirt freien Sauerstoff, wobei activer Sauerstoff entsteht. Mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech oxydirt *Jodkaliumstärkekleister*, oxydirt Indiglösung, Ammoniak zu Ammoniumnitrat. *Benzol* wird zu Phenol, *Toluol* wie es scheint zu Benzoëssäure oxydirt. Am Angenehmsten ist es, daß durch den activen Wasserstoff activer Sauerstoff gebildet wird, der dann oxydirt, wenn das Blech in Indiglösung gestellt wird. Oben wird diese durch Oxydation gelb, unten durch Reduction farblos, während sie in der Mitte blau bleibt. Der Wasserstoff ist immer activ, wenn er aus einer Verbindung frei wird und wird dann den anwesenden Sauerstoff activ machen; auf die Bildung des ersteren sind unter andern zurückzuführen die Entstehung von Ammoniumnitrit beim Verbrennen von reinem Wasserstoffgas. Aehnlich wie der Wasserstoff dürften auch andere Körper auf den inactiven freien Sauerstoff reducirend einwirken, so Phosphor, Magnesium, Zink, Eisen. Eben solcher activer Wasserstoff wird aber auch bei der Fäulniß frei, und wird, so lange Sauerstoff anwesend ist, diesen reduciren, d. i. activ machen, später erst kann Reduction der faulenden Stoffe eintreten, während anfangs Oxydation derselben stattfinden muß. Verwesung ist die vereinte Thätigkeit des Fäulnißfermentes und des durch die Fäulniß activ gemachten atmosphärischen Sauerstoffs. Da

(1) Siehe auch JB. f. 1877, 815 und 996. Außerdem wurde Chinon in Chinhydron übergeführt.



letzterer nur zum Theil die faulende Masse durchdringen kann, wird dieselbe an der Oberfläche auch Oxydationsprocesse erleiden, während in den tieferen Schichten Reductionsvorgänge sich abspielen können. Durch Einfluss des Sauerstoffs wird in verwesenden Stoffen an der Oberfläche eine reichliche Entwicklung niederer Organismen herbeigeführt, die wieder in besonderer Weise wirken können, wodurch eine abermalige Complication eintreten wird. Darans folgt, dass beim Studium der Gährungsprocesse zum mindesten durch Abhaltung des Sauerstoffs eine Vereinfachung der Reactionen herbeigeführt werden muss. Ausserdem wäre es wünschenswerth, den gebildeten activen Wasserstoff in einer Art abzuleiten. Dass die Lebensprocesse mit den Fäulnisprocessen in nächster Beziehung stehen, dafür beruft sich Hoppe-Seyler auch auf E. Mitscherlich (1).

A. Downes und Th. P. Blunt (2) constatiren, dass das Sonnenlicht der *Entwicklung* von *Fäulnisorganismen* schädlich sei, ja letztere direct tödte. Dieser Einfluss äussert sich insbesondere im directen Lichte, ist aber auch im diffusen nachweisbar und dürfte den chemisch wirksamen Spectralstrahlen zuzuschreiben sein.

J. Lister (3) spricht in einem längeren Vortrage über Gährung, dessen Details im Auszuge schwer wieder zu geben sind, die Vermuthung aus, dass auch *ultramikroskopische Gährungsorganismen* existiren.

J. Tyndall (4) bestätigt, dass man auch nach der Methode von F. Schulz (5) (Waschen mit Wasser) *Luft* von *Organismen* befreien könne.

P. Miquel (6) untersuchte die in der *Luft* schwebenden *Organismen*. Mit Hülfe Seines Apparats konnte Er nachweisen, dass die Zahl derselben pro Cubikmeter zwischen 500 und 120000

(1) Cl. Bernard, *Leçon sur les phénomènes de la vie commune aux animal et vegetaux*. Paris 1878, p. 176. — (2) *Pharm. J. Trans.* [3] 8, 512. (3) *Pharm. J. Trans.* [8] 8, 555 und 572. — (4) *Lond. R. Soc. Proc.* 27, 92. — (5) *Pogg. Ann. f.* 1836. — (6) *Compt. rend.* 88, 1552.

schwankt. Es hat sich die Gesetzmäßigkeit herausgestellt, daß die Durchschnittszahl derselben im Winter klein ist, im Frühjahr rapid zunimmt, um im Sommer nahezu stationär zu bleiben, worauf im Herbst eine Abnahme eintritt. In Folge eines Regens tritt eine oft überraschend große Vermehrung der Organismen ein, die das zehn- bis zwanzigfache betragen kann. Es sind also Temperatur und Feuchtigkeitsgrad, von localen Einflüssen abgesehen, die Hauptursachen besagter Variation.

Derselbe (1) fand, daß steril gemachter *Weinmost* der freien Luft ausgesetzt in *Gährung* überging und zwar in Folge der Uebertragung von Hefekeimen durch Insecten; wurden letztere abgehalten, trat wohl Schimmelbildung, aber nicht *Gährung* ein. Als steril gemachter Most in Gefäßen eingeschlossen, dann letztere geöffnet und wieder geschlossen wurden, trat nur in einigen *Gährung* ein. Er zieht daraus den Schluß, daß unstreitig in vielen Fällen in der Luft enthaltene Keime die *Gährung* herbeiführen können, nicht aber immer müssen. Den Hefekeimen sehr ähnliche Organismen der Pariser Atmosphäre führten keine Alkoholgährung herbei, waren also möglicherweise andere Organismen, oder es wurde ihre Wirkung durch gleichzeitig anwesende Schimmelpilze verhindert.

v. Nägeli und O. Loew (2) haben die chemische *Zusammensetzung* der *Hefe* untersucht. Wird Hefeschlamm mit Alkohol zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, später bei 60 bis 65° behandelt, dann heiß filtrirt, so scheidet sich ein flockiger Körper ab, der durch Einengen der Lösung reichlicher erhalten wird, der in allen Eigenschaften den Proteinsubstanzen ähnelt, insbesondere an das *Glutencasein* der Getreidearten von Ritthausen (3) erinnert. Sehr bemerkenswerth ist, daß er schon mit 1 bis 2 Proc. Kalilauge behandelt Schwefelwasserstoff اسپaltet. Die alkoholische Lösung enthielt außerdem Pepton und zwar das *c-Pepton* von Meißner, *Bernsteinsäure*, *Leucin*,

(1) Compt. rend. 67, 759. — (2) Ann. Chem. 188, 322; J. pr. Chem. [2] 17, 403. — (3) JB. f. 1872, 793.

*Traubensucker* und *Glycerin*. Hefe mit Aether behandelt lieferte nicht die Spur von *Lecithin* oder *Neurin*, sondern nur *Cholesterin*. Der Fettgehalt der Hefe dürfte bisher immer zu niedrig erhalten worden sein, da die gewöhnliche Aetherextraction in Folge der Natur der plasmareichen Hefezelle kaum vollständig durchgeführt werden kann. Das gewählte Verfahren war, daß bei 100° getrocknete Hefe einigemal mit concentrirter Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, die resultirende schwarze Masse, in der die Hefezellenwand ganz zerstört ist, mit Wasser gewaschen, dann mit warmem Alkohol digerirt wurde. Hierauf wurde mit Aether ausgezogen; der Destillationsrückstand der alkoholischen und ätherischen Lösung mit Chloroform behandelt, gab an letzteres die gebildete Fettsäure ab, die zum größeren Theil Oelsäure war. So wurden 4,6 Proc. Fettsäure gleich 5,29 Proc. Fett (die Säure als reine Oelsäure in Rechnung gezogen) erhalten, während die directe Extraction mit Aether nur 1,85 Proc. flüssiges Fett lieferte. — Mehrere Versuche, durch Extraction mit Glycerin und Fällen mit Alkohol ungeformte Fermente auszuziehen, lieferten bloß solche, die lediglich Rohrzucker invertirten, also *Invertin* waren. Das von Barth dargestellte *Invertin* (1) dürfte mit viel Pflanzenschleim verunreinigt gewesen sein, wofür auch der auffallend niedrig gefundene Stickstoffgehalt spricht. Das *Nuclein* aufzufinden, das nach Hoppe-Seyler (2) in der Hefe vorkommt, gelang nicht. Nach Hoppe-Seyler's Verfahren wurde statt dessen Eiweiß mit geringer Beimengung von Calcium- und Magnesiumphosphat erhalten. — Hefe, welche ein Jahr lang mit Wasser in Berührung gehalten, dem 1 Proc. Phosphorsäure zugesetzt ist, um die Wirkung von Spaltpilzen zu verhindern, oder sehr oft wiederholt mit Wasser ausgekocht, giebt etwa 37 Proc. ihrer Trockensubstanz an das Wasser ab. Diese Lösung enthält außer Pepton noch eine den Kohlehydraten nahestehende Substanz, den *Sprosspilzschleim*. Nägeli erörtert ausführlich, daß dieser nicht aus dem Zell-

(1) Dieser JB. S. 1032. — (2) Handb. physiol.-chem. Analyse S. 263.

inhalte, sondern aus der Membran stammt, die zum Aufquellen gebracht wird, worauf der so gebildete Schleim mechanisch herausgepresst wird. Er hält es weiter für sehr wahrscheinlich, daß der Zellinhalt Kohlehydrate in nennenswerther Menge nicht enthält. — Was die Extraction der Hefe mit heißem Wasser betrifft, so nimmt in den aufeinanderfolgenden Extracten die Menge des Schleims relativ zu, die an Stickstoff und Aschenbestandtheilen ab. Der Pilzschleim wird dadurch isolirt, daß mit Bleiessig zunächst Phosphorsäure, dann a- und b-Pepton ausgefällt und das entbleite Filtrat heiß mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt wird. Die ausgeschiedene zähe Masse wird durch wiederholtes Lösen in warmem Wasser und Ausfällen mit Alkohol rein und völlig weiß erhalten; die alkoholischen Flüssigkeiten enthalten vorzüglich c-Pepton, einen syrupösen Körper und etwas Leucin. — Der Sprosspilzschleim (schon von Bécamp (1) aufgefunden) ähnelt sehr dem *Dextron*, giebt wie dieses mit alkalischer Kupferlösung einen käsigen blauen Niederschlag, das Drehungsvermögen ist jedoch verschieden; für *Dextron* + 223°, für Hefeschleim + 78°. Letzterer ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwierig löslich. Durch Pergamentpapier diffundirt er äußerst langsam, reducirt Fehling'sche Lösung nicht, wird durch Gerbsäure und Borax nicht gefällt, ebenso nicht durch Bleiessig, durch letzteren aber nach Zusatz von Aetzkali. Jod wird langsam unter Braunfärbung gelöst, verdünnte Säuren wandeln ihn nur langsam in Glucose um. Salpetersäure verwandelt den Schleim zuerst in eine syrupöse Säure (Zuckersäure?), dann in Oxalsäure; Schleimsäure entsteht nicht. Bei 100° getrocknet besitzt er die Zusammensetzung  $C_{18}H_{24}O_{17} = 3(C_6H_{10}O_5) + 2H_2O$ . Die Cellulose der Sproßhefe konnte durch Einwirkung von Kalilauge, dann von mäßig starker Salzsäure nahezu frei von Stickstoff erhalten werden, allerdings unter großem Verlust, in Folge von Zuckerbildung; bei Versuchen, die der Hefe beigemengten Albumi-

(1) Compt. rend. 74, 186.

nate durch Chlorkalk oder chlorige Säure zu zerstören, wurde auch die Cellulose stark angegriffen. Durch Pepsinverdauung wurden die Albuminate nur sehr allmählich und unvollständig gelöst; ein Versuch, durch Pankreasverdauung zum Ziel zu gelangen, schlug wegen Entwicklung von Spaltpilzen fehl. Die reine *Hefencellulose* ist ganz unlöslich in Kupferoxydammoniak, wird von Säuren aber ziemlich leicht angegriffen. Das entgegengesetzte Verhalten zeigte die *Cellulose* der *Essigmutter* (*Mycoderma aceti*), die wie die erstere rein dargestellt wurde. Sie bildet weisse bis röthliche papierdünne Massen von leichtem Glanze, die von kochender Salpetersäure langsam angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure unter Bräunung und Zuckerbildung allmählich gelöst werden. Kupferoxydammoniak löst sie vollständig, wenn auch viel langsamer wie Filtrirpapier. Die Zusammensetzung der letzteren entspricht gut der Formel  $C_6H_{10}O_5$ . — Die genaue Untersuchung der durch Involution der Hefe (etwa 530 g Trockensubstanz in 9,15 l  $H_2O$ , mit 91,5 g Phosphorsäure 12 Monate in einer zu  $\frac{1}{3}$  gefüllten Flasche) entstandenen Producte zeigte, daß 198 g in wässrige Lösung gegangen waren, die relativ stickstoffreicher sind als die ursprüngliche Hefe. Isolirt wurden: a-, b- und c-Pepton, Leucin, Guanin, Sarkin, Pilzschleim, geringe Mengen Albumin, Kohlensäure, Alkohol und Traubenzucker, vielleicht waren auch Spuren von Inosit und Bernsteinsäure im Extract enthalten.

F. Hoppe-Seyler (1) hält O. Loew gegenüber (2) die von Ihm schon früher (3) ermittelte Existenz von *Lecithin* und *Nuclein* in der *Hefe* aufrecht.

W. Odermatt (4) hat die Mengen von gebildetem *Phenol* und *Indol* bei der *Fäulnis* verschiedener *Eiweisskörper*, wie Hühnereiweiss, Ochsenpankreas, Bluteiweiss, Muskelfleisch und Blutfibrin, derartig bestimmt, daß die faulenden Flüssigkeiten mit Essigsäure versetzt destillirt wurden, bis das Uebergehende

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 2, 427. — (2) Dieser JB. vorübergehende Mittheilung. — (3) Med.-chem. Untersuchungen von Hoppe-Seyler. Berlin 1866, S. 142. — (4) J. pr. Chem. [2] 18, 249.

durch Bromwasser sich nicht mehr trübte, welches, wie Er fand, nicht nur auf Phenol, sondern auch auf Indol sehr empfindlich reagirt, indem ein gelblicher, jedoch amorpher Niederschlag entsteht. Das Destillat wurde nach dem Neutralisiren mit Kalk mit dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt, letzterer auf einen kleinen Rest abdestillirt, mit etwas verdünnter Kalilauge und nicht zu wenig Wasser versetzt und durch Destillation das Indol verflüchtigt, das mit rother rauchender Salpetersäure gefällt, als  $C_8H_7N_3O_2$  [siehe Nencki (1)] gewogen wurde; der Retortenrückstand sodann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abermals destillirt, lieferte das Phenol, das in Tribromphenol übergeführt und als solches gewogen wurde. Es zeigte sich hierbei, daß die entstandenen Procentmengen der zwei Substanzen je nach Art des Eiweißes sehr verschieden sind, daß allgemein die Menge des Indols in den ersten 8 bis 12 Tagen wächst, dann jedenfalls durch Verflüchtigung abnimmt, die Menge des Phenols erst später zunimmt, durchaus nicht parallel mit der des Indols anwächst, wie Baumann (2) angab. Die zu höchst erhaltene Phenolmenge übersteigt die von Baumann angegebene um mehr als das 16fache. Versuche haben nachgewiesen, daß das Phenol nicht etwa aus erstgebildetem Indol entsteht, so daß es scheint, daß Phenol durch sehr langsamen Zerfall des Eiweißes entstehe und (nebenbei bemerkt) in einer nicht flüchtigen Form in der faulenden Flüssigkeit anwesend sei.

Ch. Richet (3) zieht aus Versuchen über die saure Gährung der *Milch* den Schluß, daß das Milchsäureferment auf Milchzucker nur einwirkt, wenn stickstoffhaltige Substanzen, wie Lactoprotein u. s. w. gleichzeitig in Lösung sind und daß die Gährung durch erleichterten Sauerstoffzutritt wesentlich beschleunigt und reichlicher wird.

L. Boutroux (4) beschäftigte sich mit demselben Gegenstand. Es gelang Ihm, das *Ferment* zu isoliren und nachzu-

(1) JB. f. 1875, 879. — (2) JB. f. 1877, 914, 972. — (3) Compt. rend. 73, 550. — (4) Ebendasselbst 88, 605.

weisen, daß es sich auch in Invertzucker oder Glucoselösung bei gleichzeitiger Anwesenheit von stickstoffhaltigen Nährmitteln, wie Molke, Hefeabkochung, Malz- sowie Heuauzug vermehrt, so gut wie nicht aber in Rohrzuckerlösungen. Anwesenheit von Säuren verhindert nicht, aber erschwert einigermassen die Entwicklung. In einer Kohlensäureatmosphäre entwickelt es sich nicht, stirbt jedoch nicht ab. Es ist leicht nachweisbar, daß bei der Gährung Sauerstoff nothwendig ist und auf 4 Vol. desselben 1 Vol. Kohlensäure, sonst aber keine anderen Gase sich entwickeln, daß weder Alkohol noch flüchtige Säuren gebildet werden. Das Ferment wirkt auch auf Mischungen von Hefeanszug mit Alkohol, oder mit Glycol, in welchem Fall andere Säuren entstehen. Höchst wahrscheinlich ist es identisch mit *Mycoderma aceti*, welches also je nach Natur seiner Nährflüssigkeiten dieselben in je einer bestimmten Richtung zu spalten vermag.

M. Barth (1) hat das von E. Donath (2) dargestellte *Invertin*, welches übrigens früher schon von Dubrunfaut (3) und Liebig (4) beschrieben, von F. Hoppe-Seyler (5) aus der Hefe abgeschieden wurde, näher untersucht. Es wird dargestellt, indem frische Pilshefe bei höchstens 40° getrocknet, die staubige Masse dann fein zerrieben und durch 6 Stunden auf 100 bis 105° erhitzt wird. Hierbei wird das Hefezeiweiß unlöslich, die Hefezellwand zerrissen, das Invertin aber nicht zer setzt, wie dies ja für das *Pankreasferment* von Hüfner (6), von Schmidt (7) für das *Emulsin* und in diesem JB. S. 1035 von Krauch für die *Diastase* gleichfalls nachgewiesen wurde. Die erkaltete Masse wird mit Wasser angerührt, der wässerige gelbbraune klare Auszug in das 5- bis 6fache Volum Alkohol gegossen, worauf ein flockiger Niederschlag entsteht, der mit Alkohol gewaschen, geprefst, in Wasser gelöst und wieder mit Alkohol gefällt und gewaschen wird. Er ist dann frei von

(1) Ber. 1878, 474. — (2) JB. f. 1875, 897. — (3) J. pr. Chem. [1] 24, 384. — (4) In der JB. f. 1870, 888 angeführten Abhandl. — (5) Ber. 1871, 810 (Corresp. von d. Naturforscherversammlung in Rostock). — (6) JB. f. 1872, 849. — (7) Legumin und Emulsin. Inauguraldissertation. Tübingen 1871.

Eiweiß, das eventuell durch einmalige Wiederholung der beschriebenen Operation entfernt werden kann. Schliesslich wird mit absolutem Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen im Vacuum erhält man ein schneeweisses, vollkommen wasserlösliches Pulver; wird nicht sorgfältig mit absolutem Alkohol das hartnäckig anhaftende Wasser verdrängt, eine braune hornartige Masse, die nur theilweise löslich und völlig unwirksam ist. Auch langes Stehen unter Alkohol zersetzt das Invertin theilweise. Die Lösung des reinen Invertins reagirt neutral, wird mit Essigsäure und Kochsalz versetzt nicht trüb und giebt mit Kupferlösung und Natronlauge versetzt keine Peptonreaction. Bleiessig bewirkt einen weissen, in Essigsäure nicht, doch in Salzsäure löslichen Niederschlag, Kupferlösung eine geringe, Quecksilberoxydulsalz eine weisse in Säuren lösliche, Ferrocyankalium und Eisenchlorid keine Fällung. *Leucin* konnte durch Kochen mit Schwefelsäure nicht erhalten werden. Es enthält viel Asche, Phosphate des Kaliums, Calciums und Magnesiums, die nur sehr schwierig zu entfernen sind und die *Barth* trotzdem als bloße Verunreinigung ansieht. Die Analysen auf aschefreie Substanz umgerechnet ergaben im Mittel (1) : 43,9 C, 8,4 H, 6 N, 0,63 S, 41,17 O Proc. Der Schwefel ist weder nach dem Kochen mit Aetznatron durch Nitroprussidsalz, noch durch alkalische Bleilösung nachweisbar, mithin in organischer Bindung. Nach seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung ist das Invertin den Albuminaten nicht zuzurechnen. Die Wirksamkeit des Invertins auf Rohrzuckerlösung wurde durch eine Reihe von Versuchen bestimmt. Es genüge hier anzuführen, daß es um so günstiger wirkt, je verdünnter die Lösung ist, und daß es etwa die 760-fache Gewichtsmenge an Invertzucker zu bilden im Stande ist. Jedenfalls wirkt es auch langsamer und schwächer wie andere Fermente, vor allem das *Emulsin*.

E. Donath (2) wendet sich gegen eine Bemerkung, die

(1) Weisses Pulver; die hornartige braune Masse (siehe oben) gab für den Kohlenstoff und zwar um etwa 2 Proc. abweichende Werthe. — (2) Ber. 1878, 1089.



die vorige Arbeit Ihn (1) betreffend enthält und hebt vor allem hervor, daß die Asche des Invertins, sowie anderer Fermente, für ihre Wirkung wesentlich sein könne.

C. Zulkowsky (2) hat die *Diastase* durch Ausziehen von grob geschrotetem Malz, das von den Keimen befreit, zuvor mit kaltem Weingeist behandelt, dann wieder getrocknet wurde, mit Glycerin und Fällung des mit Wasser verdünnten Glycerinextractes mit Aether-Alkohol in weißen Flocken erhalten, die getrocknet eine kreideähnlich aussehende Substanz darstellten, welche in Wasser nur theilweise löslich war. Ihre wässrige klebrige Lösung, die auch stark schäumte, verflüssigte Stärke bei 40° rasch. So, bereitet enthielt sie noch etwas Eiweiß und Peptone. Durch Wiederauflösen in Wasser und Fällen mit absolutem Aether-Alkohol konnte die *Diastase* ganz rein und vollständig wasserlöslich erhalten werden. Die Analysen lieferten 47,57 C, 6,49 H, 5,14 N, 3,16 Asche, 37,64 Proc. O + S. Die unreine *Diastase* war etwas kohlenstoffärmer und beträchtlich stickstoffreicher. Es ist bemerkenswerth, daß die *Diastase* von allen ungeformten Fermenten den kleinsten Aschegehalt besitzt.

Bei Anwendung des oben mitgetheilten Verfahrens auf getrocknete Rübenschnitzel isolirte Zulkowsky einen Körper, den Er für ein ungeformtes *Ferment* und identisch mit der von Scheibler (3), Borschtschoff (4) u. A. im *Runkelrübensaft* beobachteten froschlauchartigen *Rüben gallerte* hält. Die mittlere Zusammensetzung der, wie Zulkowsky selbst hervorhebt, noch unreinen Substanz wurde zu 41,03 C, 5,60 H, 5,70 N, 14,70 Asche, 32,97 O + S (?) ermittelt. Angaben, ob der Körper wirklich fermentös wirkt und wie sonst seine Eigenschaften sind, fehlen gänzlich.

M. Baswitz (5) weist nach, daß die *Diastase*, ähnlich wie es Nasse (6) für das *Invertin* und das Speichelferment gefun-

(1) JB. f. 1875, 897. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 33, Maiheft. — (3) Zeitschr. Ver. deutsch. Rübenaukerfahr. 1874, 809. — (4) Ebendasselbst 1876, 788. — (5) Ber. 1878, 1448. — (6) Pflüger's Arch. 115, 471.

den hat, auf Stärke bei Kohlensäuregegenwart und der consequent eingehaltenen Temperatur von 55° rascher verzuckernd wirkt; die bei Kohlensäurezutritt gebildete Zuckermenge ist grösser, als die bei Kohlensäureabschluß erhaltene, in allen Fällen tritt nach 2½ bis 4 Stunden ein Maximum der Zuckerbildung ein, auch wenn viel überschüssige Stärke anwesend ist. Das Maximum ist bei 0° kleiner als es die zwei Umsetzungsfermente für Stärke nach O'Sullivan (1) und Märcker (2) erfordern würden.

Märcker (3) bespricht eine Reihe von in früheren Jahresberichten bereits mitgetheilten Untersuchungen (4), die Einwirkung von *Diastase* auf *Stärke* betreffend.

P. Miquel (5) beschreibt ausführlich die Versuche, mit Hülfe deren es Ihm gelang, das *organisirte Harnferment* in der atmosphärischen *Luft* nachzuweisen. Es gehört zu den *Anärobien*.

P. Muller (6) erörtert die Umstände und die *Fermente*, unter deren Einfluß das Verderben von sonst normal vergohrenen Bieren eintritt.

C. Krauch (7) hat eine Reihe von Pflanzentheilen auf die Anwesenheit von *ungeformten Fermenten* geprüft. Die Untersuchung auf diese wurde vorerst nach der Wittich'schen (8) Methode (Ausziehen mit Glycerin), als es sich aber herausstellte, daß *Diastase* durch *Salicylsäure* in ihrer Wirkung nicht beeinträchtigt wird, nach Erlenmeyer (9) durch Extraction mit *salicylsäurehaltigem Wasser* vorgenommen. Die zweite Methode liefert die Fermente reichlicher und reiner. Letztere wurden in allen Fällen auf ihr Verhalten gegen Stärke, gegen Oele und Eiweißstoffe geprüft. Krauch theilt gleichzeitig Versuche von H. Will mit, welcher fand, daß ungekeimte *Piniensamen* kein peptonisirendes, wohl aber ein diastatisches Ferment enthalten, ebenso

(1) JB. f. 1876, 838. — (2) JB. f. 1877, 900. — (3) Landw. Vers.-Stat. 33, 69. — (4) JB. f. 1876, 839; f. 1877, 900. — (5) Bull. soc. chim. [2] 30, 387. — (6) Bull. soc. chim. [2] 30, 553. — (7) Landw. Vers.-St. 33, 77. — (8) JB. f. 1870, 894. — (9) Münch. Acad. Ber. 1875, 5, 82.

die ungekeimten Samen von *Zea Mays*, sowohl im Keim als auch im Endosperm. Ein diastatisches Ferment wurde noch von Will in den *Bohnenkeimen*, nicht aber in den *Mandeln* nachgewiesen. Krauch's Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Objecte: *Roskastanie*; zwei- bis dreijährige Zweige derselben enthalten ein diastatisches Ferment nur im Holz, und zwar sowohl in der Ruhe- (Februar), als in der Entwicklungsperiode (April), in letzterer von größerer Energie. *Birke*; enthält zu keiner Zeit ein Ferment. *Küchenswiebel*; enthält in allen Perioden das diastatische Ferment und in allen Theilen mit Ausnahme der Wurzeln. *Kartoffel*; die ruhende enthält kein, die austreibende überall ein diastatisches Ferment. Im Zwiebel- und Kartoffelsaft wurde Ameisensäure nachgewiesen. *Gerste*; die ungekeimte Gerste enthält, früheren Angaben v. Wittich's entsprechend (1), ein diastatisches Ferment, das nur weniger energisch wirkt, als das der gekeimten, was v. Gorup-Besanez nach mündlicher Mittheilung gleichfalls bestätigt fand. Das diastatische Ferment der *Maiskörner* findet sich fast ausschließlich im Keim und Schildchen, fast nicht im Endosperm. Ein solches ist auch in den *Kürbiskernen* enthalten, das der ungekeimten wirkt schwach, das der gekeimten etwas energischer. — Eiweiß- und fettzersetzende Fermente wurden in keinem Falle nachgewiesen. — *Diastase*, nach Duquesnel bereitet, zuerst bei 40°, dann über Schwefelsäure getrocknet, stellt ein gelbes, vollkommen wasserlösliches Pulver dar, dessen Analyse folgende Zahlen lieferte: 45,68 C, 6,90 H, 4,57 N, Asche 6,08, 36,77 O + Spur S, die also von denen, die Hüfner (2) für das Pankreasferment und Ritthausen (3) für das Gersteneiweiß fand, sehr abweichen. Von ersterem unterscheidet sie sich dadurch, daß sie auch nach langem Trocknen über Schwefelsäure bei darauf folgendem Erhitzen noch Wasser abgibt (bis 100° 5,88 Proc., bis 125° 7,61 Proc.). Diastase kann trocken

(1) Pfüger's Arch. 2, 389. — (2) JB. f. 1872, 849; J. pr. Chem. [2] 5, 377. — (3) Ritthausen, Eiweißkörper, S. 112.

noch höher (bis 125°) als Pankreasferment erhitzt werden, ohne die Wirkung vollständig zu verlieren. Nach der v. Wittich'schen Methode bereitete Diastase gab andere Procentzahlen (55,58 C, 8,24 H, 6,13 N, 4,46 Asche) und dürfte, wenn gleich aschefreier, mit anderen organischen Substanzen verunreinigt sein.

Lacerda (1) glaubt, daß die tödtlichen Wirkungen des *Schlangengiftes* nicht Folge eines in diesem enthaltenen löslichen *Fermentes*, sondern eines *organisirten* sind, das Er bei Untersuchung chloroformirter Schlangen auffand, dessen Entwicklung Er beobachten konnte, wie Er es ausführlich beschreibt. Alkohol soll Antidot sein.

Quatrefages (2) hebt ferner hervor, daß vorstehende Mittheilung noch mit Vorsicht aufzunehmen sei.

Wittmack (3) hat im Saft der Früchte von *Carica papaya* ein *pepsinähnliches Ferment* gefunden, das energisch auf Eiweißkörper einwirkt, Milch gerinnen macht, bei einer höheren Temperatur (60 bis 65°) wirkt als Pepsin und in kürzerer Zeit. Der filtrirte Saft wird beim Kochen nicht coagulirt und von Mineralsäuren, von Quecksilberchlorid und -jodid, sowie von Bleiacetat, nicht aber von Kupfervitriol und Eisenchlorid gefällt.

S. H. Vinnes (4) hat das *Ferment* der *fleischfressenden* Pflanzen *Nepenthes hybrida* und *N. gracilis* untersucht und kommt zu denselben Resultaten wie v. Gorup-Besanez und H. Will (5).

(1) Compt. rend. 87, 1093. — (2) Ebendasselbst 87, 1095. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 9, 449. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 7, 596. — (5) JB. f. 1876, 866.



# Analytische Chemie.

---

## Allgemeines.

A. Ladenburg (1) hat, wie schon S. 36 mitgetheilt, Bestimmungen und Vorlesungsversuche über den *absoluten Siedepunkt* veröffentlicht. Letztere wurden für niedrig siedende Flüssigkeiten ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , Aether), in Glasröhrchen von 1 bis 4 mm lichter Weite und 2 bis 3 mm Glasstärke vorgenommen, welche nach dem Austreiben der Luft durch Kochen des Inhalts zu einer umgebogenen Spitze ausgezogen und mittelst derselben in ein Rohr gehangen wurden, durch welches der Dampf einer hochsiedenden Flüssigkeit (Anilin u. s. w.) strömte. Die Ueberführung in den Gaszustand erkennt man an dem Verschwinden des Flüssigkeitsmeniscus. Läßt man sodann (nach dem Ueberhitzen) erkalten, so bildet sich ein Nebel, an welcher Bildung gleichfalls die Temperatur des absoluten Siedepunkts erkannt wird.

P. Casamajor (2) giebt einige *Beiträge zur Löthrohrchemie* und beschreibt Geräthschaften dazu, über welche indess schon zumeist (3) wie auch über den Nachweis des *Blas's* berichtet wurde (4).

(1) Ber. 1878, 818. — (2) Chem. News 20, 18, 51; Monit. scientif. [3] 8, 1057. — (3) JB. f. 1875, 1006. — (4) Cornwall, JB. f. 1876, 1003.

F. Becker (1) macht darauf aufmerksam, daß man für die *Wägung im Vacuum* eine Correction anzubringen habe, die sich aus  $x = w_1 - w$  zusammensetzt, wenn  $w$  gleich dem augenscheinlichen und  $w_1$  gleich dem wahren Gewicht des Körpers ist. Wird das augenscheinliche Gewicht = 1 g gesetzt, so ist  $x = \frac{c}{y} - \frac{c}{d}$ , worin  $c$  = dem Gewicht von 1 ccm Luft,  $y$  = dem spec. Gewicht des Körpers und  $d$  = dem spec. Gewicht der Gewichte ist. — Auch für Temperaturänderungen im Vacuum ist eine Correction nach der Gleichung :

$$x_1 = C_0 (t \ 0,00366) \left( \frac{1}{y} - \frac{1}{d} \right)$$

anzubringen, wenn  $C_0$  gleich dem Gewicht von 1 ccm Luft bei 0° ist.

A. W. Clark (2) berechnet nach einer ähnlichen Formel, wie sie Popper (3) gegeben hat, das Gewicht von *Niederschlägen*, ohne diese vorher ausgewaschen und getrocknet zu haben. — Volney (4) erhebt für dieses Verfahren Prioritätsansprüche, C. F. Cross (5) und C. W. Folkard (6) machen dazu Bemerkungen, in welchen Sie darauf die Aufmerksamkeit lenken, daß man von verschiedenen Niederschlägen, welche bei verschiedenen Temperaturen und Umständen verschiedene Hydrate bilden, das spec. Gewicht nicht kennt.

F. A. Gooch (7) empfiehlt zum *Trocknen* von *Niederschlägen* einen Platintiegel, dessen Boden fein durchlöchert ist und der mit Hülfe eines Gummirings in einem Trichter sitzt, der zum vorhergehenden Auswaschen mit einer Bunsen'schen Pumpe versehen ist. Auf dem durchlöcherten Tiegelboden liegt noch sorgfältig aufgegebener und sodann ausgeglühter Asbest.

P. Spence und A. Esilman (8) empfehlen zur Entdeckung *freier Mineralsäuren* in Salzen, die eine saure Reaction

(1) Sil. Am. J. [3] 16, 265. — (2) Chem. News 37, 109. — (3) JB. f. 1877, 1038. — (4) Chem. News 37, 160. — (5) Dasselbst, 116. — (6) Dasselbst, 158. — (7) Chem. News 37, 181. — (8) Chem. Soc. J. 1878, 33, 298; Chem. News 37, 211, 287.

besitzen, eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd, welche durch die freien Säuren gebleicht wird. Man verwendet dazu eine Auflösung von 10 Thl. Eisenalaun und 8 Thl. krystallisiertem essigs. Natrium in 1000 Thl. angesäuertem Wasser (einer Mischung von 920 Thl. Wasser und 80 Thl. 25procentiger Essigsäure). Um quantitative Bestimmungen hiermit auszuführen benutzt man Vergleichsflüssigkeiten von essigs. Eisen, die man mit einer bestimmten Menge Normalschwefelsäure entfärbt. Die Proben zerreibt oder versetzt man mit der verdünnten Essigsäure.

E. T. Hardman (1) empfiehlt eine starke Lösung von *Jodkaliumquecksilberjodid* (Sonstadt's Lösung), die ein hohes Gewicht (2,4 bis 3,01) zeigt, zur mechanischen Trennung von *Mineralien*. — E. Sonstadt (2) und A. H. Church (3) machen dazu Bemerkungen.

H. C. Sordy (4) schlägt für die *Mineralanalyse* die Anwendung des Refractometers vor zur mikroskopischen Untersuchung. Durch den Brechungsexponenten ist es möglich, die Natur des Minerals zu erkennen.

W. A. Ross (5) benutzt ein Gemenge von Borsäure und Phosphorsäure zur qualitativen *Löthrohranalyse* der *Zeolithe*. Bildet die geschmolzene Masse eine klare Perle, so hat man es mit einem alkalischen Thonerdesilicat; bildet sie eine milchige, so hat man es mit einem wenig kalkhaltigen und bildet sie endlich eine schleimartige (?) Perle mit opaken oder klaren Körnchen, so hat man es mit einem stark kalkhaltigen oder zugleich magnesiumhaltigen, aber aluminiumfreien (*Apophyllit*, *Wollastonit*) Zeolith zu thun.

O. Lietzenmayer (6) fand (7), daß der bei der Reduction von Kupferspiralen zur Elementaranalyse verwendete Wasserstoff von diesen energisch zurückgehalten wird, so daß er erst beim Glühen der Spiralen entweicht. Es ist daher für die

(1) Chem. News 37, 108, 152. — (2) Dasselbst, 120. — (3) Dasselbst, 160. — (4) Chem. News 37, 150. — (5) Chem. News 38, 206, 236. — (6) Ber. 1878, 806. — (7) Auch nach eigenen Beobachtungen. F.

Analyse geboten, die reducirten Spiralen eine Zeit lang in reinem, an einem Ende offenen Rohr für sich zu erhitzen, bis sie nach einer vorübergehend dunklen (durch anfängliche oxydirende Wirkung der umgebenden Luft) wieder eine helle Kupferfarbe (durch Entweichen des Wasserstoffs bei dieser höheren Temperatur) angenommen haben.

---

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen.

H. Bunte (1) hat eine *Bürette* für *Gasanalysen* beschrieben, welche Er nach einer Modification (2) auch für die Bestimmung des *Wasserstoffs* in Gasgemischen nutzbar machte. Dieser wird hiernach, nachdem die absorbirbaren Gase ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ) durch die entsprechenden Medien, als Kalilauge, Kupferchlorür fortgeschafft sind, durch Ueberführen über eine glühende Spirale von Palladiumdraht (3) mit Luft oder auch Sauerstoff verbrannt. Die Anordnung des Apparats muß aus der Originalabhandlung ersehen werden.

G. W. Wigner (4) macht Bemerkungen über *Wasseranalysen* und empfiehlt die Aufstellung von Normalscalen für die Unreinigkeiten in Trinkwässern.

T. Jones (5) fand, daß Wasser, welches anfänglich frei von Ammoniak sowie von Nitraten und Nitriten war, nach der Filtration durch schwammiges metallisches Eisen freies *Ammoniak* (7,3 Thl. in 1000000 Thl.) enthielt. Er schreibt dies der reducirenden Wirkung des Eisens zu, wodurch der Stickstoff der Luft die Quelle des Ammoniaks wird. Hieran schließt sich eine lange Discussion, woran sich H. Slater (6), J. Grosjean (7), J. Death (8) und G. Bischof (9) theiligen.

(1) Dingl. pol. J. 222, 167. — (2) Ber. 1878, 1128; Dingl. pol. J. 229, 529. — (3) Coquillion, JB. f. 1877, 1107. — (4) Anal. 3, 208. — (5) Chem. News 37, 9, 80, 98. — (6) Dasselbet, 19. — (7) Dasselbet, 19. — (8) Dasselbet 38, 111. — (9) Dasselbet, 79.



J. A. Wanklyn und W. J. Cooper (1) erachten es für zweckmässig, bei der Bestimmung der *organischen Substanzen* im *Trinkwasser* durch übermangans. Kalium (2) derart zu verfahren, dass man von einem Liter Wasser, welches alkalisch gemacht und mit überschüssiger Permanganatlösung versetzt wurde, 800 bis 900 ccm abdestillirt und in dem hinterbliebenen Rückstand durch Eisenlösung den nicht verbrauchten Antheil von Permanganat zurück misst.

Nach J. M. Eder (3) ist die Wagner'sche Bestimmungsmethode (4) der *Salpetersäure* in *Trinkwässern* nur anwendbar, wenn diese nicht neben einem grossen Ueberschuss von organischen Substanzen vorkommt. In diesem Falle ist die Methode von Tiemann (5) vorzuziehen.

A. R. Leeds (6) hat eine *Wasseruntersuchung* des Passaicflusses veröffentlicht. 100000 Thl. desselben enthalten 0,0033 Thl. Ammoniak, 0,293 Thl. Chlor und 0,222 Thl. Salpetersäure. Zur Bestimmung des *Ammoniaks* (7) bediente Er sich einer Vergleichsflüssigkeit, womit durch das Nef'sche Reagens (8) eine quantitative *colorimetrische* Prüfung (9) bewirkt wurde. Diese Vergleichsflüssigkeit wurde durch Versetzen von verdünnten Lösungen von Caramel mit etwas Anilinroth erhalten und verwendete Er im übrigen ein Reagensgestell, das mit einem Spiegel versehen war, welcher die Farbentöne der betreffenden (100 ccm fassenden, 6 Zoll hohen) Reagensgläser durch Einschnitte in einer Platte, die sich unterhalb derselben befindet, auf einen zweiten Spiegel wirft, der die Töne dem Auge sichtbar macht. — Für die *Chlorbestimmung* auf volumetrischem Wege hat man den Gehalt des neutralen chroms. Kali's an Chlor in Betracht zu ziehen. — Die Bestimmung der *Salpetersäure* wurde entweder nach dem Thorpe'schen (10) Verfahren vorgenommen, oder die Ver-

(1) Phil. Mag. [5] 5, 464. — (2) Vgl. Frankland und Armstrong, JB. f. 1868, 839. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 434. — (4) JB. f. 1871, 894 u. f. 1872, 881. — (5) Schulze'sches Verfahren, JB. f. 1873, 906. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 276; Ber. 1878, 1832 (Corresp.). — (7) Vgl. auch Chem. News 33, 229. — (8) JB. f. 1856, 808 und f. 1867, 841. — (9) JB. f. 1876, 978. — (10) JB. f. 1878, 913.

suchsfähigkeit mit übermangans. Kali, Kali, fein zertheiltem Zink und schwammigem Kupfer destillirt. Im letzteren Falle, wobei die Salpetersäure wie im ersteren zu Ammoniak reducirt wird, hat man eventuell im übermangans. Kali die vorhandene Menge salpeters. Salze genau festzustellen. [Ammoniak und wahrscheinlich auch der Stickstoff organischer Substanzen wird durch Kaliumpermanganat nicht zu Salpetersäure oder salpetriger Säure oxydirt (1).] Auch durch Destillation in alkalischer Lösung mit Roheisen läßt sich die Salpetersäure in Ammoniak völlig überführen beziehungsweise darin bestimmen; weiches Eisen bewirkt die Ueberführung von nur etwa  $\frac{1}{2}$  der vorhandenen Salpetersäure. — Durch einen besonderen Versuch wurde noch nachgewiesen, daß metallisches Kupfer in alkalischer Lösung allein nicht, wohl aber Zink eine Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak bewirkt.

J. Koettstorfer (2) hat mit Hülfe der Chatin'schen Methode (3), wodurch nach Ihm noch 0,004 mg Jod in der dreimillionenfachen Verdünnung nachzuweisen sind, allgemein Jod im Meerwasser nachgewiesen und zwar bedarf es nur eines Liters des letzteren dazu. In 50 l Wasser des *adriatischen Meeres* sind 1 mg Jod enthalten. Auch im *Seesalz* der Salinen findet sich noch Jod, während das Steinsalz sich völlig jodfrei erweist.

E. Böhlig (4) macht Bemerkungen über *Mineralwasseranalysen*, nach welchen es nicht möglich ist, mit Sicherheit die Vertheilung der Säuren auf die Basen in den Wässern festzustellen, sondern man sich mit der quantitativen Angabe der einzelnen Stoffe begnügen muß. Zum Beispiel setzt sich Magnesiumcarbonat mit Gyps um, so daß die Magnesia bei einem gypshaltigen Wasser als Sulfat und nicht als Carbonat in Rechnung kommen müßte und läßt sich bei Gegenwart von kohlen-

(1) Vgl. JB. f. 1877, 325. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 305. — (3) JB. f. 1876, 976. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 301.

Magnesia das Calciumdicarbonat durch Kochen des Wassers nicht völlig zersetzen.

G. C. Wittstein (1) giebt Vorsichtsmaassregeln an zur Versendung der auf *Kohlensäure* und *Schwefelwasserstoff* zu prüfenden *Mineralwässer*. Die Kohlensäure bindet Er durch eine Lösung von 8 g Chlorbaryum in 24 g wässerigem Ammoniak (0,960 spec. Gewicht), den Schwefelwasserstoff durch eine von 1 g Kupferoxyd in einem Gemenge von 10 g Chlorwasserstoff (1,120 sp. G.) und 20 g Wasser.

G. Daremberg (2) sowie auch A. Lévy (3) führen aus, daß die Bestimmungen des *Ozons* in der Luft mittelst des Jodstärkepapiers unzuverlässig sind und namentlich nicht für quantitative Bestimmungen taugen. Es existiren in der Luft viele Körper, welche die Färbung des Papiers verhindern; dieses färbt sich nicht den Ozonmengen proportional; am Ufer des Meeres wird es sehr wenig imprägnirt, stärker indess beim Einfluß des Windes; eine Relation endlich zwischen dem Barometerstand und dem Ozongehalt der Luft findet nicht statt.

Die Abhandlung von R. Fresenius (4) über die Bestimmung des *Schwefels* in *Kiesen* und *Abbränden* ist auch in ein anderes Journal (5) übergegangen.

C. Fahlberg und M. W. Iles (6) beobachteten, daß durch Schmelzen von *Schwefel* mit einem Ueberschuß von Alkali im Gegensatz zu früheren Beobachtungen [nach welchen ein Gemenge von Schwefelkali und unterschwefligs. Salz entsteht (7)] nur schwefligs. oder ein Gemenge von diesem mit schwefels. Salz sich bildet. Es ist daher möglich, durch ein Oxydationsmittel, als welches Sie Bromwasser empfehlen, das entstandene Sulfit noch in Sulfat überzuführen und somit Schwefel in anorganischen wie organischen Verbindungen *quantitativ* zu bestim-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 247 (Corresp.). — (2) Compt. rend. 66, 1203, 1846. — (3) Compt. rend. 66, 1263. — (4) JB. f. 1877, 1067. — (5) Dingl. pol. J. 297, 97. — (6) Ber. 1878, 1187; Zeitschr. anal. Chem. 1878, 497 (Corresp.). — (7) Döpping, Ann. Chem. Pharm. 46, 174; Kefeler, JB. f. 1847 u. f. 1848, 875; Capaun, J. pr. Chem. 21, 310; Schiff, JB. f. 1861, 119; Fleck, JB. f. 1862, 664.

men. Man schmilzt zu dem Ende zunächst mit dem Alkali (100 bis 250 : 1 Substanz) allein, löst in Wasser, setzt Bromwasser und sodann Salzsäure hinzu und fällt mit Chlorbaryum. Selbst für Schwefelkiese ist diese Methode zu verwenden. Diese werden anfangs mit concentrirter Kalilauge bei 120° im Rohr behandelt.

Nach W. A. Bradbury (1) ist es zweckmässig, den Schwefel in Coaks durch die Schmelzmethode zu bestimmen und nicht durch die Behandlung mit Salpetersäure, da dieselben ersteren noch in organischer Verbindung enthalten können.

E. Obach (2) hat in einer ausgedehnten Abhandlung die Metallfärbungen zusammengestellt, welche Quecksilber und Kupfer mit einem, verschiedenen Gehalt an Schwefel zeigenden Schwefelkohlenstoff geben. Die Grenze des Nachweises (schwach gelbliche Färbung) mittelst Quecksilber ist  $\frac{1}{10000000}$  mg; Kupfer verwendet man am besten als blanken Draht; Silber zeigt fast keine Reaction mit der Versuchsflüssigkeit. Fremde Schwefelverbindungen des Schwefelkohlenstoffs wirken auf die Metalle, selbst Quecksilber, nicht ein (3); übrigens beeinflussen diese Verbindungen das Verhalten des freien Schwefels gegen die Metalle nicht. — Auch Selenlösung wird durch Quecksilber (Grenze des Nachweises 1 mg Selen im l) und andere Metalle ausgefällt.

J. Grofsmann (4) bestimmt ein Gemenge von unterschweifigs. und schwweifigs. Salz durch die indirecte Analyse mittelst Jod. Bezeichnet man mit  $x_1$  diejenige Menge Jod, welche dem unterschweifigs. und mit  $y_1$  diejenige, welche dem schwweifigs. Salz entspricht; ist ferner A gleich der Gesammtmenge des gebrauchten Jods und B gleich der Menge Schwefelsäure, welche das Ganze nach völliger Oxydation liefert, so ist :

$$x_1 = \frac{2J}{8Na_2SO_4} \cdot B - \frac{1}{3}A \quad \text{und} \quad y_1 = \frac{1}{3}A - \frac{2J}{8Na_2SO_4} \cdot B,$$

woraus sich  $x$  = der Menge unterschweifigs. und  $y$  = der Menge schwweifigs. Salz durch bekannte Multiplication ergibt.

(1) Chem. News 33, 147. — (2) J. pr. Chem. [2] 18, 258. — (3) Sidot, JB. f. 1869, 248. — (4) Chem. News 37, 224.

Zur Bestimmung der *Stickstoffverbindungen* in käuflicher *concentrirter Schwefelsäure* bedient sich G. E. Davis (1) der Methode des Schüttelns mit Quecksilber in einer graduirten Röhre, wodurch die Stickstoffverbindungen in NO übergeführt werden, welches dem Volum nach abgelesen wird. Natürlich eignet sich diese Methode nur für technische Zwecke. Indessen hat G. Lusage (2) für sie einen Apparat (*Nitrometer*) construiert, welcher aus einem graduirten Cylinder und einem mit Gummischlauch communicirenden Rohr besteht, von wo aus das Quecksilber hineingebracht wird. Derselbe (2) kritisirt auch die Angaben von Eder (3).

A. Houzeau (4) bedient sich zur volumetrischen Bestimmung der *Schwefelsäure* eines Tropfinstruments, welches 26 Tropfen von 1 ccm giebt und an Stelle der Bürette mit Chlorbaryum gefüllt ist. Das Gewicht des Tropfens ist bestimmt und verfährt man im Uebrigen derart, daß man zu 1 Centiliter der sulfathaltigen, mit 1 Tropfen Essigsäure angesäuerten Lösung einige Tropfen der Chlorbaryumlösung giebt, filtrirt, das Filtrat wieder bis zur Trübung mit den Tropfen der Lösung versetzt, abermals filtrirt und dies so lange wiederholt, bis die letztere beim Hinzufügen nur eines Tropfens klar bleibt.

M. Hönig (5) bedient sich zur Bestimmung des *Ammoniaks* nach Knop (6) eines besonderen Apparats. Je nachdem durch das unterbromigsaure Natrium nur der Stickstoff des vorhandenen Ammoniaks oder zugleich auch derjenige einer andern stickstoffhaltigen Base eventuell noch Sauerstoff entwickelt wird, wird entweder ein Entbindungsgefäß (im ersteren Falle), oder es werden zwei verwendet. Im letzteren Falle wird das Ammoniak aus dem ersteren Gefäß durch Alkali ausgetrieben und im zweiten mit dem unterbromigs. Alkali in Berührung gebracht. Diese bezüglichen Gefäße stehen in Verbindung mit

(1) Chem. News 37, 46. — (2) Ber. 1876, 434; Dingl. pol. J. 239, 447; Chem. News 39, 19. — (3) JB. f. 1877, 1040. — (4) Compt. rend. 87, 109. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 73, 448. — (6) JB. f. 1870, 949; vgl. auch Wagner, JB. f. 1874, 972 und Soxhlet, JB. f. 1877, 1 006.

einem Zulkowsky'schen (1) Azotometer. Ein Ueberschuss von unterbromigs. Natrium ist thunlichst zu vermeiden, da dieses beim Kochen für sich Sauerstoff entbindet.

P. Griefs (2) hat constatirt, dass ähnlich, wie die Diamidobenzoësäure (1:3:5) (3), auch das *m*-Diamidobenzol selbst durch sehr verdünnte Lösungen von *salpetriger Säure* intensiv gelb gefärbt (Ueberführung in Triamidoazobenzol) wird und daher letzteres ein sehr empfindliches Reagens auf diese ist;  $\frac{1}{10000000}$  Thl. davon kann hierdurch noch nachgewiesen werden. Auch 1,3 *Toluyldiamin* ist ein empfindliches Reagens auf salpetrige Säure. Zugleich hat Griefs constatirt, dass die Schönbein'sche Vermuthung (4) des Vorkommens von salpetriger Säure im *Speichel* richtig ist. — Wasserstoffsuperoxyd zeigt gegen das Diamidobenzol keine Reaction. — C. Preufse und F. Tiemann (5) haben diese Reaction geprüft und die Resultate in einer größeren Abhandlung niedergelegt, woraus Folgendes hervorzuheben ist. Die Angaben von Griefs haben sich durchaus bewährt. Man verwendet als Reactionsflüssigkeit zweckmässig eine Lösung von 5 g *m*-Diamidobenzol in 1 l Wasser, die mit wenig Schwefelsäure oder besser Essigsäure versetzt wird. Auch lässt sich die Reaction für eine colorimetrische *quantitative* Bestimmung der salpetrigen Säure verwenden. Sofern trübe Wässer zu prüfen sind, hat man diese mit Essigsäure zu destilliren (6) und im Destillat die colorimetrische Bestimmung vorzunehmen. Die Abwesenheit von Eisenoxydverbindungen bei der Probe ist wünschenswerth, weil sie ähnlich wie die Jodstärkereaction (7) auch durch Gelbfärbung die Diamidobenzolreaction beeinträchtigen. Indessen ist das mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Diamidobenzol viel weniger empfindlich gegen Eisenchlorid als das reine. Gegenwart von organischen Substanzen bringen keine wesentliche Störung.

(1) JB. f. 1876, 1047. — (2) Ber. 1878, 624. — (3) JB. f. 1870, 799.  
— (4) JB. f. 1862, 98. — (5) Ber. 1878, 627. — (6) Fresenius, JB. f. 1878, 906. — (7) Aeb, JB. f. 1878, 905.

Die Abhandlung von G. Lunge (1) über die Bestimmung der *Salpeter-* und *salpetrigen Säure* ist auch in ein anderes Journal (2) übergegangen.

E. A. Grete (3) verwendet zur Reduction der *Salpetersäure* (4) behufs der quantitativen Bestimmung Schwefelwasserstoff, der sich aus xanthogens. Salz entbindet. Das Nitrat wird zu dem Ende mit einem Gemisch von Xanthogenat und Natronkalk geglüht.

R. Finkener (5) hat die Niederschläge von *Phosphormolybdänsäure* mit Alkalien bezüglich der Bestimmung der *Phosphorsäure* einer besonderen Untersuchung unterworfen. Die Phosphormolybdänsäure selbst, welche durch Zusammenbringen von Phosphorsäurehydrat und Molybdänsäurehydrat in wässriger Lösung entsteht, besitzt die Formel  $P_2O_5, 24 MoO_3 + 61 H_2O$ . Von diesen Mol. Wasser entweichen 58 bei  $140^\circ$ ; die übrigen lassen sich durch allmählich gesteigerte Temperatur auch noch ohne weitere Zersetzung des Salzes austreiben. Durch reichlichen Zusatz von Salpetersäure scheiden sich aus einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure doppelt brechende Krystalle von circa 32 Mol. Wassergehalt ab. Die *Natriumsalze* der ersteren Säure entstehen durch successive Vertretung von bis zu 3 Mol. Wasser (aus den 61 Mol.) durch  $Na_2O$ ; die übrigen Alkalisalze von *Kali* und Ammon enthalten aus saurer Lösung abgeschieden wie das Natronsalz auf 1 Mol. Phosphorsäure stets 24 Mol. Molybdänsäure mit wechselnden Mengen Alkali. — Zum Zwecke der *Abscheidung* der Phosphorsäure durch molybdäns. Ammon ist es nach Finkener vortheilhaft einen Zusatz von salpeters. Ammon (auf 100 ccm des Gemisches etwa 25 g des Salzes) zu verwenden, womit auch (zugleich mit Salpetersäure) die betreffenden Niederschläge ausgewaschen werden. Um diese in einen wägbaren Zustand überzuführen, bringt man sie vom Filter möglichst vollständig in einen Porcellan-

(1) JB. f. 1877, 1039. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 8, 111. — (3) Ber. 1878, 1557. — (4) Vgl. Eder, JB. f. 1877, 1040. — (5) Ber. 1878, 1633; Dingl. pol. J. 230, 190.

Tiegel, löst den Filtrerrückstand in etwas warmem Ammoniak, verdampft die Lösung etwas, setzt überschüssige Salpetersäure hinzu, bringt nun das Ganze rasch zum Niederschlag im Tiegel, entfernt aus diesem das Flüssige durch Abdampfen und glüht sodann vorsichtig bis zur völligen Verflüchtigung des salpeters. Ammons. Der Rückstand muß, da er hygroskopisch ist, über Schwefelsäure rasch gewogen werden. Er besitzt die Zusammensetzung (?)  $3\text{P}_2\text{O}_5, 72\text{MoO}_3(9-x)(\text{NH}_4)_2 + x\text{H}_2\text{O}$ . — Zur Bestimmung des Phosphors im *Eisen* löst man dieses in Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, dampft die Lösung ab, glüht den Rückstand schwach, löst in Chlorwasserstoff auf und fällt wie vorgeschrieben mit Molybdänsäure.

E. Riley (1) hält die Bestimmung des *Phosphors* im *Eisen* und *Stahl* mittelst der Magnesiamethode für die zweckmäßigste, gegenüber der Methode mit Molybdänsäure, welche zu niedrige Resultate gäbe. Man reducirt danach die Auflösung des Eisens in Salzsäure mit schweflgs. Natron, fällt nach dem Kochen unter Hinzufügen von essigs. Ammonium und eventuell ein paar Tropfen Eisenchlorid durch nahezu Neutralisiren mit Ammoniak, löst das Präcipitat wieder in Salzsäure, fügt Citronensäure hinzu, Ammoniak bis zur Neutralisation und darauf Magnesialösung. — Hierzu macht R. Warrington (2) Bemerkungen.

F. Selmi (3) hat, entgegengesetzt den früheren Angaben, nach welchen die *arsenige* Säure gegen  $200^\circ$  flüchtig sein soll, gefunden, daß dieselbe schon bei  $100$  bis  $125^\circ$  sublimirt; welches Factum für die gerichtliche Analyse von Wichtigkeit ist. — Derselbe (4) hat die Erfahrung gemacht, daß bei dem Gautier'schen Verfahren (5) der *Arsenbestimmung* in gerichtlichen Fällen sich arsenige Säure verflüchtigen kann. Er behandelt demzufolge die fraglichen Substanzen allein mit Salpetersäure in der Wärme, bis eine herausgenommene Probe mit

(1) Chem. Soc. J. 1878, 1, 104; Chem. News 27, 68; vgl. JB. f. 1877, 1056. — (2) Chem. News 27, 68 und 80. — (3) Monit. scientif. [8] 9, 1012; Ber. 1878, 1691 (Corresp.). — (4) Monit. scientif. [8] 9, 1018. — (5) JB. f. 1876, 989.



Wasser eine dunkelgelbe Lösung giebt. Man filtrirt, wäscht aus, verdampft das Filtrat, behandelt den Rückstand wiederholt mit Salpetersäure, bis die Lösung hellgelb erscheint, versetzt mit schwefliger Säure und fällt mit Schwefelwasserstoff.

Nach A. Millot und Maquenne (1) läßt sich manchmal zweckmäßig zur volumetrischen Bestimmung der *Arsensäure* mittelst Uranacetat Arsenwasserstoff verwenden, der durch rauchende Salpetersäure oxydirt wird. Liegt ein Gemenge von Arsen- und Antimonwasserstoff vor, so wird durch die Salpetersäure natürlich zugleich eine Scheidung von *Antimon* bewirkt.

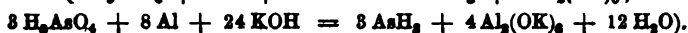
R. Bunsen (2) wendet zur Trennung des *Antimons* von *Arsen* folgendes Verfahren an. Die gemengten frisch gefällten Sulfide werden auf dem Filter noch feucht in einem Ueberschuß reiner Kalilösung gelöst, darauf in einem geräumigen Porcellantiegel mit Chlorgas bis zur völligen Oxydation behandelt und sodann mit viel concentrirter Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit wird darauf zur Hälfte eingedampft, das Verdampfte durch ein dem vorhergehenden gleiches Volum concentrirter Salzsäure ersetzt, abermals auf etwas weniger als die Hälfte verdampft und endlich mit sehr verdünnter Salzsäure zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdünnt. Man versetzt jetzt mit frischem gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser (100 ccm von diesem auf 10 cg zu erwartender Antimonsäure), läßt den Niederschlag von Antimonpentasulfid sich absetzen und vertreibt den überschüssigen Schwefelwasserstoff darauf sogleich mittelst eines stürmischen, durch Baumwolle filtrirten Luftstroms (Anwendung eines durchlöcherten Uhrgases). Der Antimonniederschlag wird darauf anfänglich mit Wasser, sodann mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und endlich wieder mit Alkohol gewaschen. Da demselben unter Umständen noch kleine Mengen Arsen anhaften, so kann eventuell die Auflösung und Fällung noch einmal wiederholt werden. Das reine *Antimonpentasulfid* wird bei 110° getrocknet und sodann

(1) Compt. rend. 88, 1464; Dingl. pol. J. 288, 94. — (2) Ann. Chem. 1828, 817.

gewogen. — Das im Filtrate von der vorigen Operation vorhandene *Arsen* lässt sich dadurch abscheiden, daß man ersteres nach Hinzufügung weniger Tropfen Chlorwasser erhitzt und wiederholt und längere Zeit in der Wärme, sowie während des Erkaltes Schwefelwasserstoff hindurchleitet. Der kommende Niederschlag ist frei von Trisulfid und besteht aus einem Gemenge von *Arsenpentasulfid* mit wenig Schwefel. Auch dieses kann nach der für den Antimonniederschlag angegebenen Reinigung bei 110° getrocknet und sodann gewogen werden. Bunsen giebt zur Bestätigung dieser Methoden eine Menge Beleganalysen und zeigt namentlich auch, daß die sonst übliche Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure nur beim Siedepunkte der Flüssigkeiten vollständig ist (wobei aber dann Verflüchtigung von Arsenchlorid eintritt), sowie daß die angegebene Scheidungsmethode auf sehr geringe Mengen anwendbar ist.

Derselbe (1) hat die Kritik Seiner (2) Methode der Trennung des *Arsens* vom *Antimon* durch Nilson (3) energisch zurückgewiesen. Der Irrthum, welcher Letzteren zu Seinem abfälligen Urtheil verleitet hat, ist in der Anwendung von Kaliumsulfhydrat statt des von Bunsen vorgeschriebenen Kaliumsulfids begründet. — Bunsen theilt ferner mit, daß das *arsens. Ammon-Magnesium* bei 102 bis 105° sein Krystallwasser verliert, dasselbe, welches bis nahe unter 100° noch zurückgehalten wird.

Nach O. Johnson (4) zersetzt sich das *Arsen* als arsenige Säure oder Arsensäure zum Unterschiede von *Antimon* mit Aluminium und Kaliumhydroxyd unter Bildung von *Arsenwasserstoff*:



Ph. de Clermont und Frommel (5) benutzen zur Scheidung des *Arsens* von anderen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen die Thatsache, daß die Sulfüre derselben mit Annahme von Kupfer, Wismuth und Quecksilber mit Wasser

(1) Ann. Chem. 1882, 305. — (2) JB. f. 1858, 612. — (3) JB. f. 1877, 1046. — (4) Chem. News 38, 801. — (5) Compt. rend. 88, 828; im Ausg. Dingl. pol. J. 333, 302; Bull. soc. chim. [2] 33, 290.

auf 100° erhitzt zerfallen in die Oxyde und Schwefelwasserstoff. Da nun das Arsen ein lösliches Oxyd bildet, so geht dasselbe hierbei in Lösung. Man hat nur dafür zu sorgen, daß die Schwefelmetalle zunächst nach der Fällung von der anhängenden Säure völlig durch Waschen befreit werden; man kocht sie sodann mit einer großen Menge Wasser in einem Kolben, so lange sich noch Schwefelwasserstoff entbindet und kann zur Beschleunigung der Operation zugleich einen Luftstrom durch den Apparat leiten und in einem Destillationsgefäße arbeiten. Die Scheidung ist quantitativ und läßt sich namentlich zur Trennung von Arsen, *Antimon* und *Zinn* verwerthen.

F. Becker (1) schmilzt zur Bestimmung des *Antimons* in *Erzen* diese mit einem Gemisch von 3 Thl. kohlen. Natronkali und 3 Thl. Schwefel, wodurch das Antimon in Schwefelantimon übergeht, das nach dem Auslaugen und Zersetzen mit Salzsäure gewonnen und danach als antimons. Antimonoxyd gewogen werden kann.

Bidaut (2) bemerkt, daß das von Dieulafoy (3) angegebene Verfahren zum Nachweis der *Borsäure* dasselbe sei, welches Er schon früher (4) veröffentlicht habe.

D. Klein (5) hat gefunden, daß die Gegenwart von *Mannit* die saure Reaction der *Borsäure* in Lösung verstärkt. Zugleich hat Derselbe constatirt, daß, wie schon Bouchardat (6) kurz erwähnte, Mannit und *Borax* sich in gleichen Aequivalenten zu einer im trockenen Zustande gummiartigen Masse verbinden. Ein großer Ueberschuß von Mannit zersetzt den *Borax* unter Bildung von *Borsäure*. — *Borsäure* scheint sich auch mit Mannit zu einem Aether zu vereinigen, wenigstens lassen sich das *Baryumsalz*  $(C_6H_{12}O_5)_2BaO, 2B_2O_3$  und das *Baryumcalciumsalz*  $(C_6H_{12}O_5)(C_6H_{14}O_6)(bacaO)B_2O_3$  erhalten. Ersteres ist ein in Alkohol nicht, in Wasser lösliches, rechtsdrehendes Krystallpulver, letzteres ist diesem ähnlich. Aus

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 1585. — (2) Compt. rend. 86, 387. — (3) In der JB. f. 1877, 283 erwähnten Abhandlung. — (4) JB. f. 1878, 149 u. 929. — (5) Bull. soc. chim. [2] 30, 198, 357. — (6) JB. f. 1875, 792.

jenem läßt sich mittelst Schwefelsäure eine baryumfreie zerfließliche Masse erhalten.

H. W. Vogel (1) berichtet, daß nach neueren Untersuchungen noch 2,5 Prom. *Kohlenoxyd* durch das Blutspectrum (2) in der Luft erkannt werden können. Eine größere Genauigkeit ist für hygienische Zwecke nicht nöthig, da eine Menge *Kohlenoxyd*, welche nicht mehr auf höchst verdünntes Blut reagirt, auch offenbar auf das concentrirtere des Organismus nicht wirken kann.

W. Borchers (3) hat die gemeinschaftliche Bestimmung der freien sowie der halb (an Dicarbonaten) -gebundenen *Kohlensäure* in *Mineralwässern* mittelst des Classen'schen Apparats (4) ermöglicht, der dazu etwas modificirt wurde. Der Kühler sitzt danach auf einem Erlenmeyer'schen Kolben, das Trichterrohr zum Einfüllen der Säure ist durchbrochen derart, daß der Trichter abgenommen und das Rohr zum Einleiten von Luft dienen kann. Statt des ersteren Natronkalkrohrs wird ein Geißler'scher Kaliapparat verwendet, der (dem Entbindungsgefäße zugewandt) noch mit einem kleinen U-förmigen, mit wenig Chlorcalcium versehenen Rohr in Verbindung steht, um den beim Zurücksteigen der Kalilauge etwa entweichenden Wasserdampf zu absorbiren. Vor dem Kaliapparat (vom Entwicklungsgefäße weggewendet) ist noch ein U-förmiges Rohr angebracht, welches mit Kalistücken oder Natronkalkstücken gefüllt ist. Um die freie und an Dicarbonaten (halb-)gebundene Kohlensäure auszutreiben, wurde das im Entwicklungsgefäße befindliche Wasser in schwaches Sieden gebracht und etwa 1 l Luft durch den Apparat geleitet, darauf nach Unterbrechung des Luftstroms stärker gekocht bis zum Zurücksteigen der Kalilauge und abermals 1 l Luft hindurchgeleitet, welche letztere Operation event. noch mehrfach wiederholt werden kann. Um nach dieser Operation noch die gebundene Kohlensäure zu bestimmen, läßt man

(1) Ber. 1878, 285. — (2) JB. f. 1877, 1048. — (3) J. pr. Chem. [2] 17, 353. — (4) JB. f. 1876, 1050.

durch das angesetzte Trichterrohr Salzsäure fließen und verfährt wie gewöhnlich.

Gelegentlich misslungener Versuche über die Trennung des Quarzes von der Kiesel säure hebt E. Laufer (1) hervor, daß die Methode mittelst Phosphorsäure (2) ungenau sei.

Zur Aufschließung von Silicaten verwendet G. Bong (3) Mennige, mit welcher sie in einer Platinschale geglüht werden. Aus der durch Salpetersäure aufgenommenen Glühmasse entfernt man das Blei durch Schwefelwasserstoff. — Die Methode läßt sich auch zur Aufschließung der Alaune verwenden.

Nach W. Suida (4) ist die von Hermann (5) vorgeschlagene Methode der Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten mittelst Aufschließung durch Borax unzuverlässig, weil dabei auch Eisenoxyd in Oxydul übergeht. Derselbe empfiehlt daher, die Zersetzung mit Hülfe eines Gemenges von Flußsäure und mäßig verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr aus böhmischem Kaliglas (?) vorzunehmen. Die Flußsäure muß zu dem Ende erst über Kaliumpermanganat destillirt werden.

T. Bayley (6) hat beobachtet, daß Filtrirpapier einiges Metallsalzlösungen, namentlich Silber-, Quecksilberoxyd- und Bleisalzen das Salz entzieht. Bei anderen Metallsalzen, wie Kupfer, hängt es von der Concentration der Lösungen ab, ob das Papier die Salze wenigstens auf einer bestimmten Stelle (der Mitte) anhäufen kann. Cadmium zeigt die Erscheinung gegen das Papier nicht; es ist daher möglich, bei Gegenwart von Metallen, deren Sulfide schwarz sind, durch eine einfache Reaction Cadmium zu entdecken. Zu dem Ende bringt man etwas verdünnte Lösung des Metallgemisches auf ein Filter, läßt abtropfen und giebt Schwefelwasserstoff auf. Das Cadmium, welches sich gleichmäßig über die Oberfläche verbreitet, zeigt sich sodann

(1) Ber. 1878, 60 u. 935. — (2) Al. Müller, JB. f. 1866, 764. — (3) Bull. soc. chim. [2] 33, 50. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 212 (Corresp.). — (5) Rose, anal. Chem., 6. Aufl., 2, 699. — (6) Chem. Soc. J. 1878, 2, 304; Chem. News 37, 211.

durch einen gelben Ring, der die schwarze Schicht der anderen Sulfide umgiebt.

W. Köhler (1) führt eine annähernde Bestimmung des Metallgehalts von *Erzen* mit Hülfe der Ermittlung des spec. Gewichts aus.

H. Bornträger (2) empfiehlt einen neuen *Indicator* für die *Alkalimetrie*, bestehend in einem alkoholischen, kalt bereiteten Auszug frischer *Apfelsinenschalen* (während 24 Stunden). Zweckmässig schüttelt man durch Aether zu gleichen Volumen aus dem Extract das Oel aus, wodurch man unterhalb der Aetherschicht den Indicator als gelbe Flüssigkeit von 1,014 spec. Gewicht erhält. Derselbe wird nach dem Vermischen mit Wasser farblos und sodann durch Säuren nicht, durch Alkalien hingegen citronengelb gefärbt. Dieser Indicator liefert auch bei Gegenwart von Ammonsalzen sichere Resultate, bei solcher von freiem Ammoniak ist er dagegen unbrauchbar.

J. T. Dunn (3) hat verschiedene Indicatoren für die *Alkalimetrie*: *Aurin* (4), Phenolphthalein (5), Fluorescein (6), Cochenille, Brasilienholz, Hämatoxylin (7), Alizarin (8), salicyls. Eisen, indigschwefels. Kalium und Berlinerblau untersucht und ist zu dem Resultat gekommen, dafs vor dem gebräuchlichen Lackmus allein das Aurin an Empfindlichkeit etwas voraus hat.

Die von Witt (9) als *Tropäoline* eingeführten Farbstoffe sind nach W. v. Miller (10) für die *Alkalimetrie* als *Indicatoren* zu verwerthen. Vor allem gilt dies von dem im Handel mit 00 bezeichneten Tropäolin, dessen wässrige Lösung durch Säuren aus Gelb in Carmoisinroth übergeht. Weder saure kohlens. Salze noch freie Kohlensäure bewirken diese Umwandlung; auch Metallsalzlösungen verändern die Tropäolinlösung nicht.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 512 (Corresp.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 459; Dingl. pol. J. 320, 452. — (3) Pharm. J. Trans. [8] 9, 1080. — (4) JB. f. 1873, 416. — (5) JB. f. 1877, 1085. — (6) JB. f. 1876, 961. — (7) JB. f. 1875, 905. — (8) JB. f. 1874, 958. — (9) JB. f. 1877, 508. — (10) Ber. 1878, 460; Zeitschr. anal. Chem. 1878, 474 (Corresp.).

A. Trébault (1) hat die *Pikraminsäure*, deren Lösungen durch Alkalien roth, durch Säuren gelbgrün werden, als *Indicator* für die *Alkalimetrie* vorgeschlagen.

Ulex (2) empfiehlt bei der *Kaliumbestimmung* durch Platinchlorid einen Zusatz von Glycerin zur Lösung der gemengten Kalium- und Natriumsalze, um später den Auszug mit Alkohol zu erleichtern.

A. Carnot (3) gründet auf das Verhalten von unterschweifigs. Salz gegen Kali- und Wismuthlösungen (4) auch eine *volumetrische* Bestimmung von *Kali* mittelst Jodlösung. Man arbeitet hierfür in wässriger sowie (durch Chlorwasserstoff) saurer Lösung. Um die Methode auch bei Gegenwart von Schwefelsäure, welche zweckmäßig entfernt wird, brauchbar zu machen, verfährt man folgendermaßen. Das Kalisalz (welches höchstens 700 mg Kali enthält) löst man in etwa 10 ccm Wasser, fügt genügend Chlorcalciumlösung hinzu, um die Schwefelsäure zu binden, läßt ein wenig sich absetzen, versetzt mit 10 bis 20 ccm Chlorwismuthlösung (aus 100 g Subnitrat, die mit genügender Menge Chlorwasserstoff und Alkohol zu 1 l verdünnt ist, bereitet), darauf einem gleichen Vol. der Lösung von unterschweifigs. Calcium (entsprechend 200 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in einem Liter) und endlich mit 100 bis 150 ccm conc. Alkohol. Das auf einem Filter gesammelte und mit Alkohol gewaschene Präcipitat wird mit Wasser übergossen, wodurch sich das unterschweifigs. Wismuth-Kalidoppelsalz auflöst, welche Lösung sodann nach Zusatz von etwas Stärke mit Jodlösung auf Blau titirt wird.

F. Castan (5) bestimmt auf dem Wege der fractionirten Krystallisation und Verdampfung den Gehalt des *Salpeters* an sehr kleinen Mengen *Natrium*. Gesetzt nämlich, man habe eine Lösung von 1 Thl. Salpeter aus 10 Thl. Wasser auskrystallisiren lassen und erhalte 9 Thl. Mutterlauge, in welchen noch 0,2 Thl. Salz sich befinden, so enthält diese Lauge  $4\frac{1}{2}$  mal mehr

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 473 (Corresp.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 175. — (3) Compt. rend. 88, 478. — (4) JB. f. 1876, 993 u. f. 1877, 1051. — (5) Ann. chim. phys. [5] 15, 178.

Unreinigkeiten, als der anfängliche Salpeter. Concentrirt und berechnet man nun auf diese Weise die Mutterlaugen eines gegebenen Quantum Salpeter, so lassen sich in den letzten und somit für die ganze gegebene Menge noch Verunreinigungen nachweisen, die sonst nur als „Spuren“ in Anrechnung gebracht werden (bis  $\frac{1}{10,000}$ ). Für die in Rede stehende Untersuchung des Salpeters wurde in der letzten Mutterlauge das *Natrium* mittelst der Schlösing'schen (1) Methode bestimmt.

Der Bericht über die Bestimmung von *Kali* und *Phosphorsäure* in Handelsproducten, welcher im vorigen Jahresbericht (2) kurz angeführt wurde, hat in der Folge ergeben (3), daß die Fällung des Kali's als *Kieselfluorkalium* zwar quantitativ geschehen kann, aber daß es zweckmäßiger ist, den Niederschlag zu trocknen und zu wägen, statt mit Normalalkali zurückzutitriren; zur Trennung des Kali's indeß vom *Natron* ist die Methode mittelst Kieselfluorwasserstoff ganz werthlos. — Für die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure im *Dünger* wird kalter neutraler wässriger Auszug empfohlen und sodann namentlich die Titration mit Uranklösung. Die *unlöslichen Phosphate* können mit citronens. Ammonium in Auflösung gebracht oder mit Natriumdicarbonat zersetzt werden. — Hierzu macht Smetham (4) eine Bemerkung.

Entgegen den Einwendungen von Mayer (5) hat C. Rammeisberg (6) von neuem (7) constatirt, daß der durch phosph. Natron erhaltene *Lithiumniederschlag* *nicht* das neutrale Salz  $\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{aq}$ , sondern ein wechselndes Gemenge von zwei verschiedenen Lithiumphosphaten ist. Es kann daher mittelst dieser Reaction das Lithium *nicht quantitativ* bestimmt werden.

F. Stolba (8) berichtet über die Trennung der Alaune des *Cäsiums*, *Rubidiums* und *Kaliums* mittelst fractionirter Krystallisation, welche im Wesentlichen darin besteht, daß man nachdem in heißem Wasser das Gemisch gelöst ist, einen dem

(1) JB. f. 1876, 1058. — (2) JB. f. 1877, 1048. — (3) Chem. News 33, 64, 68. — (4) Dasselbst, 99. — (5) JB. f. 1856, 380. — (6) Chem. News 33, 240. — (7) Pogg. Ann. 63, 79. — (8) Böhm. Ges. d. Wissensch. Ber.



angewendeten gleichen Antheil kalten Wassers hinzugefügt und bis auf 45° sich abkühlen läßt, wodurch (unter Wiederholung der Operation) zunächst der Kalialaun beseitigt wird. Mit dem Rückstande verfährt man in analoger Weise, indem man bis auf 60° abkühlen läßt. Hierdurch wird der Cäsiumalaun abgeschieden, während die Mutterlauge den Rubidiumalaun enthält. Die Abscheidung erfolgt übrigens keineswegs quantitativ.

A. Cossa (1) benutzt zur Scheidung des Cäsiums von Rubidium Antimonchlorid in salzsaurer Lösung. *Antimoncäsiumchlorid* scheidet sich aus, während das entsprechende Rubidiumdoppelsalz in Lösung bleibt.

R. Hornberger (2) hat gezeigt, daß bei der Bestimmung der Alkalien in Pflanzenaschen nach der in agriculturchemischen Laboratorien gebräuchlichen Methode (Digeriren der schwefelsäurefreien Lösung mit Ammoniak, Ammoniumcarbonat und etwas -oxalat, Verdampfen, Glühen; Uebergießen mit Oxalsäure, Abdampfen, Glühen, sowie Wiederholen dieser Operation; Auskochen mit Wasser, Abdampfen des Filtrats mit Salzsäure, Glühen und Wägen als Chloralkalien) deshalb nicht immer zum Ziele führt, weil durch die erstere Digestion etwas von vorhandener Phosphorsäure ins Filtrat kommt. Es empfiehlt sich daher, zunächst nur mit Ammoniak zu fällen, das Calciumphosphat abzufiltriren und sodann das Filtrat mit Ammoniumcarbonat nebst -oxalat u. s. w. zu behandeln.

Schlagdenhauffen (3) empfiehlt eine Lösung von Kaliumhypoiodit (Auflösung von Jod in 2procentiger Kalilauge; goldgelbe Lösung) zur Erkennung der Magnesiumsalze, welche damit einen braunrothen Niederschlag geben. Eine 0,01 procentige Lösung zeigt noch mit dem Reagens eine röthliche Färbung, indessen verschwindet diese sowohl wie der Niederschlag allmählich durch die Alkalinität des Reagenses. Gegenwart von Calcium, Strontium oder Baryum stört die Reaction nicht. —

(1) Ber. 1878, 812 (Corresp.); Zeitschr. anal. Chem. 1878, 350 (Corresp.). — (2) Landw. Vers.-Stat. 20, 457. — (3) Chem. Centr. 1878, 505; Dingl. pol. J. 230, 90.

Derselbe hat die Grenze der Empfindlichkeit der Natriumphosphat-Magnesiumreaction an einer 0,01 procentigen Magnesiälösung gefunden.

Nach C. Rössler (1) kann das Ammoniumphosphat zum Nachweis des *Berylliums* dienen. Man versetzt zu dem Ende mit dem Reagens in beträchtlichem Ueberschuss, löst den entstandenen Niederschlag in Salzsäure, fügt Ammoniak genau bis zur neutralen Reaction hinzu und erhitzt sodann einigemal zum Kochen. Hierdurch entsteht aus einem anfangs schleimigen voluminösen ein krystallinischer, rasch zu Boden sinkender Niederschlag von *Ammoniumberyllumphosphat*. Citronensäure verhindert die Bildung des Niederschlags nicht, wodurch derselbe sich namentlich vom *Thonerdephosphat* unterscheidet, welches letztere übrigens auch bei anhaltendem Kochen stets voluminös bleibt. Größere Mengen von Thonerde stören die Reaction und empfiehlt es sich daher, solche vorher abzuscheiden und zwar mittelst des basischen Kaliumaluminiumsulfats (2). Man erhitzt zu dem Zwecke die gemischten Lösungen mit etwa der zwölffachen Menge Kaliumsulfats im Rohr während einer halben Stunde auf 180° und scheidet aus der vom Thonerdeniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit das Beryllium mittelst Ammoniak ab. Um dieses sodann nachzuweisen, löst man letzteren Niederschlag in Salzsäure, setzt Citronensäure hinzu, bis Ammoniak nicht mehr fällt und sodann Ammoniumphosphat. Natriumphosphat kann dieses nicht ersetzen.

F. Stolba (3) bedient sich zur Scheidung des *Cers* von *Lanthan* und *Didym* des Kaliumpermanganats, welches das Cer niederschlägt, neben Mangan. Man verfährt derart, daß man die Auflösung der Nitrate oder Chloride mit Zinkoxyd bis zur starken Trübung versetzt und kocht mit pulverförmigem Permanganat, bis die Flüssigkeit über dem Niederschlage roth erscheint. Aus dem Filtrat lassen sich sodann das Lanthan und Didym durch

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 148. — (2) A. Mitscherlich, JB. f. 1861, 846. — (3) Böhm. Ges. d. Wissensch. Ber.

Natriumsulfat als Doppelsulfate niederschlagen, nachdem man durch Oxalsäure das Permanganat in Oxydul verwandelt hat. Auch der (lanthan- und didymhaltige) Cerniederschlag kann nach dem Auflösen in Schwefelsäure durch Fällen mit Natriumsulfat in das reine Doppelsalz verwandelt werden.

C. F. Cross (1) hat über die Fällung des *Eisens* als Oxyd die Beobachtung gemacht, daß dasselbe stets Alkalisalze zurückhält, welche selbst durch anhaltendes Behandeln mit heißem Wasser nicht völlig entfernt werden können. Es ist daher zweckmäßig, das Eisen wenn möglich stets als Sulfid zu fällen, welches diese Eigenschaft nicht besitzt.

S. Kern (2) verwendet zur Bestimmung des *Eisens* als Oxyd einen Platintrichter, welcher mit einem Asbestpfropf verstopft ist. In diesem wird der Niederschlag gesammelt, gewaschen, getrocknet und geglüht.

T. M. Brown (3) bedient sich des bei 210° gepulverten Zinks zur Aufschließung von *Eisenerzen*, indem Er mit demselben (der zehnfachen Menge) das gepulverte Erz mischt und unter einer Decke von Zinkpulver (event. um die Einwirkung der Flammengase zu verhindern, auch von Borax) das Ganze zur dunklen Rothgluth bringt. Man behandelt den erkalteten Tiegelinhalt mit heißer verdünnter Schwefelsäure, die Eisen und Zink auflöst und titirt sodann das *Eisen* mit Chamäleon. — Auch zur Reduction von Eisenlösungen läßt sich gröblich gepulvertes Zink vortheilhaft benutzen.

E. Burcker (4) hält die Trennung des *Eisens* vom *Uran* mittelst Ammoniumcarbonat für nicht so zweckmäßig, als die Rose'sche Methode des Glühens der Oxyde in Wasserstoff und Behandeln der geglühten Masse mit Chlorwasserstoffsäure, weil wegen der Schwerlöslichkeit des Ammoniumuranyls etwas Uran mit dem Eisen zurückgehalten werden kann.

(1) Chem. News 37, 26; vgl. Scheffer, diesen JB. 8. 264. —

(2) Chem. News 30, 157. — (3) Dingl. pol. J. 330, 378 aus Iron 1878, 861. — (4) Chem. Centr. 1878, 453; Dingl. pol. J. 330, 96.

Nach G. Matzúrke (1) sind die Einwendungen, welche Krämer (2) gegen die Stöckmann'sche Methode (2) der Trennung des *Eisens* vom *Mangan* gemacht, nicht stichhaltig.

Th. Morawski und H. Stingl (3) haben die S. 275 dieses Berichts erwähnte Thatsache, daß bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Manganchlortür ( $3 \text{K}_4\text{Mn}_2\text{O}_{10} + 18 \text{MnCl}_2 + 32 \text{H}_2\text{O} = 12 \text{KCl} + 24 \text{HCl} + \text{Mn}_3\text{H}_4\text{O}_8$ ) ein wasserhaltiges Mangansuperoxyd der Formel  $\text{Mn}_3\text{H}_4\text{O}_8$  entsteht, benutzt, eine neue *volumetrische* Bestimmungsmethode des *Mangans* ausarbeiten. Man hat nur dafür zu sorgen, daß die Reaktionsflüssigkeit keinen großen Ueberschuß an Salzsäure besitzt und verdünnt genug ist. Ist Eisen zugegen, so muß es vorher (als Chlorid) durch kohlen. Baryum entfernt werden. Im Uebrigen operirt man in heißer Lösung und muß, da sich fortwährend das Superoxyd abscheidet und die Flüssigkeit nahe dem Endpunkte der Reaction braunroth wird, fortwährend rühren und endlich absetzen lassen, bis ein Tropfen der Chamäleonlösung eine rein rosenrothe Färbung giebt. Letztere muß eine derartige Concentration besitzen, daß 1 ccm etwa 2 bis 3 mg Mangan entspricht.

Der Vortrag von E. Riley (4) über die Bestimmung des *Mangans* im *Spiegeleisen* ist auch in einem anderen Journal (5) erschienen.

J. B. Hannay (6) hat beobachtet, daß ein in starker Salpetersäure aufgelöstes Mangansalz beim Erwärmen nach Hinzufügung von chlors. Kalium ein *Mangansuperoxydhydrat* fallen läßt. Die Abscheidung ist quantitativ. Ist zugleich Eisen vorhanden, so fällt ein Körper, meistens der Formel  $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $6 \text{H}_2\text{O}$  nieder. Letzterer ist unlöslich in Salpetersäure und Schwefelsäure und wird durch Alkalien nicht zersetzt. Chlorschwefelsäure greift ihn indess leicht an; durch reducirende Agentien, namentlich schweflige Säure, wird er nach folgender Gleichung zersetzt:  $\text{Fe}_2(\text{MnO}_4)_2 + 6 \text{SO}_2 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{MnSO}_4$ , während

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 78. — (2) JB. f. 1877, 1068. — (3) J. pr. Chem. [2] 18, 96. — (4) JB. f. 1877, 1061. — (5) Dingl. pol. J. 237, 498. — (6) Chem. Soc. J. 1878, 1, 269.

sich zugleich Mangansuperoxyd in kleinen Stückchen (nicht in Pulverform) abscheidet. Das Eisenoxydsalz wird natürlich durch fortgesetzte Einwirkung von schwefliger Säure zu Eisenoxydsalz reducirt. Beim Erhitzen giebt die Eisenmanganverbindung Wasser und Sauerstoff ab unter Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Deshayes (1) gründet auf die Thatsache, daß die Manganoxydulsalze durch Kochen mit Salpetersäure und Bleidioxyd in Uebermangansäure übergehen, eine Bestimmungsmethode des *Mangans* in Eisensorten (*Roheisen*, *Stahl*, *Manganeisen*, *Spiegeleisen*). Die gebildete Uebermangansäure wird vom Bleiniederschlage abgegossen und mit arsenigsaurem Alkali zurücktitrirt. Weil die Lösung der freien Uebermangansäure sich sehr rasch an der Luft zersetzt, ist es nöthig, die Titration gleich nach der Bildung vorzunehmen, auch ist ein großer Ueberschuß des Bleidioxyds nöthig. Uebrigens werden auf diese Weise zweckmäßig nur Eisensorten von geringem Mangangehalt titrirt. Namentlich aber empfiehlt sich diese Methode bei der Bestimmung des Mangans in *Eisenerzen*.

Th. Morawski und H. Stingl (2) haben an dem Apparat für die *Braunsteinbestimmung* (Chlordestillation) nach Bunsen eine kleine Modification angebracht, um nach Beendigung der Chlorentwicklung das Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern. Dieselbe besteht in einer gebogenen Glasröhre, deren einer Schenkel weit in das Rohr des Destillationsgefäßes geht, während das andere aus der Vorlage herausragt und mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen ist. Letzterer wird beim Endpunkte der Reaction geöffnet.

A. Riche (3) hat über die elektrolytische Bestimmung des *Mangans*, *Zinks* und *Nickels* ausführlicher berichtet (4). Nachzutragen ist Folgendes. Die Trennung des Zinks von einer geringen Menge *Silber* geschieht durch ein Leclanché'sches Element (5), welches aus der Auflösung der Metalle nur das Silber am negativen Pole niederschlägt. Von *Blei* wird es nach

(1) Bull. soc. chim. [2] 39, 541. — (2) J. pr. Chem. [2] 18, 101. —

(3) Ann. chim. phys. [5] 13, 508. — (4) JB. f. 1877, 1066. — (5) JB. f. 1870, 151; f. 1876, 112.

dem früher erwähnten Verfahren getrennt, nach welchem sich dieses als Superoxyd am positiven Pol abscheidet; im Filtrat wird das Zink bestimmt. Analog geschieht die Entfernung von Mangan. — Nickel läßt sich vom Kupfer leicht durch die von Herpin (1) angegebene Methode trennen, vom Blei durch das oben erwähnte Verhalten desselben, sowie ebenfalls vom Mangan. — Die elektrolytische Fällung von Kupfer ist schon von Anderen (2) empfohlen worden; die Trennung desselben vom Mangan und Blei geschieht nach dem Vorstehenden, da sich Kupfer wie Zink und Nickel am negativen Pol abscheiden; vom Eisen geschieht sie derart, daß die mit Ammoniak übersättigten gemischten Lösungen elektrolysirt werden, wodurch das Kupfer metallisch ausfällt, das Eisen aber als Oxyd suspendirt bleibt. Von wenig Silber wird das Kupfer analog dem oben für Zink erwähnten Verfahren getrennt; sind aber größere Mengen zugegen, so wird es als Chlorsilber fortgeschafft. Die Trennung des Zinks vom Kupfer läßt sich so erwirken, daß man zunächst das letztere aus der schwefelsauren, salpetersauren oder auch ammoniakalischen Lösung durch ein Bunsen'sches Element niederschlägt und im Filtrat das Zink mit zwei Elementen. Hat man Messing, welches aufser diesen Metallen noch Blei oder Eisen enthält, so verfährt man zur Trennung nach dem Vorhergehenden; nur ist zu beachten, daß nachdem Kupfer und Blei zunächst entfernt sind, das Eisen durch Ammoniak abgeschieden werden muß und da man in salpetersaurer Lösung operiren mußte, so wird später zur Fällung des Zinks aus der Flüssigkeit die Salpetersäure durch Schwefelsäure entfernt.

J. B. Schöber (3) hat eine neue, etwas umständliche Methode der volumetrischen Zinkbestimmung angegeben, darin bestehend, daß man zunächst mit Einfach-Schwefelkalium im Ueberschuß das Zink aus der Lösung fällt, ein gemessenes Volumen des Filtrats mit überschüssiger ammoniakalischer Silber-

(1) JB. f. 1875, 957. — (2) Dasselbst und JB. f. 1876, 1001. — (3) Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt, 1878, November-December.

lösung ausfällt und nun abermals in einem bestimmten Volum des Filtrats nach der Volhard'schen Methode das Silber zurückmisst.

R. Fresenius (1) bestimmt den Werthgehalt des *Zinkstaubs* (an *metallischem* Zink) durch Ueberführung des aus ihm entwickelten Wasserstoffs mittelst Kupferoxyd in Wasser und Wägen des letzteren. Er bedient sich dazu eines besonderen Apparats, welcher dem für die Elementaranalyse üblichen ähnlich ist.

G. Larsen (2) wäscht zur Trennung des *Zinks* vom *Kupfer* durch Schwefelwasserstoff dieses zunächst mit Salzsäure und sodann mit Schwefelwasserstoffwasser aus, wodurch es sich so gleich völlig zinkfrei erweist.

F. Beilstein (3) verwendet zur Scheidung des *Zinks* von *Nickel* eine citronensaure Lösung, aus welcher Schwefelwasserstoff nur das erstere fällt. Zu dem Ende leitet man diesen in eine völlig erkaltete Flüssigkeit, welche durch Versetzen der sehr verdünnten schwefelsauren oder salpetersauren Auflösung (letztere ist der Nickelfällung wegen vorzuziehen) der Metalle mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und Ansäuren mit reiner Citronensäure hergestellt wurde, bis sie deutlich nach dem Gase riecht. Das gefällte Schwefelzink lässt man 24 Stunden hindurch stehen und wägt es später als solches, während das Nickel aus dem Filtrat nach dem Verdampfen bis auf ein kleines Volum *elektrolytisch* ausgefällt wird. — Im Anschluss hieran erwähnt Derselbe, dass aus einer gemischten ammoniakalischen Zink- und Nickellösung durch Natronlauge das Zink nickelhaltig ausfällt, dass die *directe* elektrolytische Trennung aus ammoniakalischer Lösung nicht möglich ist, dass indeß Nickel durch *wiederholtes* Füllen mittelst Natron und Brom vom Zink getrennt werden kann.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 465. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 312. — (3) Ber. 1878, 1715; Bull. soc. chim. [2] 30, 433 (Corresp.).

W. E. Gard (1) bestimmt den *Kohlenstoff*gehalt des käuflichen *Nickels* (2) nach der für Eisencarburete üblichen Methode mittelst Kupferchlorid oder Kupferammoniumchlorid. Der ausgeschiedene Kohlenstoff wird zunächst auf einem Asbestfilter gesammelt.

G. Papasogli (3) erkennt das *Kobalt* an der blutrothen Färbung, welche eine Lösung des Salzes in Cyankalium mit einem gelben Alkalisulfid zeigt. Die Gegenwart von Nickel stört die Reaction nicht.

W. Hampe (4) wendet sich gegen die von Rammelsberg (5) gegen Seine (6) Methode der *Kupferoxydul*bestimmung im *Kupfer* erhobene Kritik.

F. Weil (7) titirt das *Kupfer* (8) als Chlorkupfer mittelst Zinnchlorür auf farblos und werden dazu 10 ccm Lösung (die etwa 0,1 g Kupfer enthalten) mit 25 ccm Salzsäure versetzt und zum Kochen erhitzt. Ist neben Kupfer *Antimonsäure* vorhanden, so wird diese natürlich durch das Zinnchlorür gleichfalls reducirt und hat man sodann das reducirte Kupfer durch Hinstellen der Lösung in einer flachen Schale an der Luft wieder in Oxyd zu verwandeln und zurück zu titiren. Enthält die Kupferlösung gleichzeitig Eisenoxyd, so werden zunächst beide Körper durch Zinnchlorür gemessen, sodann in einer anderen Probe das Kupfer durch Zink ausgefällt, das Filtrat durch Chamäleon oxydirt, mittelst Abdampfen auf ein kleines Volum gebracht und nach Hinzufügung von Salzsäure ( $2\frac{1}{2}$  Vol.) das Eisen durch Zinnchlorür in kochender Lösung titirt.

E. Purgotti (9) macht den Vorschlag, eine mit Alkalichloriden (Chlorammonium) versetzte Guajactinctur zum Nachweis des *Kupfers* zu benutzen, da das Kupferchlorid selbst in sehr verdünnter Lösung von Guajactinctur (10) gebläut wird.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 514 (Corresp.). — (2) JB. f. 1877, 267. —

(3) Gazz. chim. ital. 8, 452; vgl. JB. f. 1870, 1004. — (4) Zeitschr. anal.

Chem. 1878, 127. — (5) In der JB. f. 1877, 1068 erwähnten Abhandlung. —

(6) JB. f. 1875, 1009. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 488. — (8) JB. f.

1870, 1006. — (9) Gazz. chim. ital. 8, 104; Ber. 1878, 1248 (Corresp.). —

(10) Schönbein, JB. f. 1869, 897.



Durch vorsichtiges Hinabgießen der Kupferlösung an den Wänden in die Tinctur läßt sich auf diese Weise noch 0,00000025 g Kupfer nachweisen.

E. Busse (1) schließt die *Bronzemünzen* behufs der Analyse mittelst Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht auf, füllt das Kupfer als Rhodantur und das Zink als Schwefelzink. Nach ihm führt das Glühen von Schwefelkupfer an der Luft und Wägen desselben als Gemisch von Kupfersulfür und Kupferoxyd zu unsicheren Resultaten.

T. Baylay (2) giebt folgende offenbar nur technische Methode der Bestimmung von *Kupfer*, *Zink* und *Nickel* in Legierungen. Ersteres bestimmt man volumetrisch durch die Menge Jod mittelst unterschweifigs. Natrium, welche durch Hinzufügung von Jodkalium aus den gemischten Sulfaten sich abscheidet. Nachdem man darauf filtrirt und den Rückstand gewaschen hat, wird das Nickel *colorimetrisch* nachgewiesen. Dieser Nachweis beruht auf der Thatsache, daß wenn man zu gemischten Lösungen von *Kobalt* und Nickel eine *neutrale* Lösung von kohlen. Ammonium hinzufügt (aus dem käuflichen Salz bereitet, in welchem man die vorhandene Kohlensäure bestimmt und danach zur Auflösung die entsprechende Menge Ammoniak giebt), je nach dem Verhältniß dieser Metalle und unabhängig von den Säuren, mit welchen sie verbunden, die Lösung von purpur bis blau erscheint. Wenn man nun die Menge des zugesetzten Kobalts kennt, so läßt sich durch Farbvergleiche mit Normallösungen die Menge des Nickels finden. — Das Zink findet man durch die Differenz.

Nach E. J. Smith (3) läßt sich das *Cadmium* leicht elektrolytisch dadurch bestimmen, daß man es in *essigsaurer* Lösung verwendet. Es scheidet sich dann entgegengesetzt der Beobachtung von Clarke (4) in einem Platintiegel krystallinisch ab.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 58. — (2) Phil. Mag. [5] 6, 14. — (3) Ber. 1878, 2048. — (4) Dieser JB. 8. 1068.

Der Strom muß ein starker sein und die Concentration der Lösung etwa 1 : 50.

Nach Ch. A. Cameron (1) eignet sich die Unlöslichkeit des *Bleijodats* zur quantitativen Fällung des *Bleis* mittelst Jodsäure oder jods. Alkali. — Will man hiernach das Blei volumetrisch bestimmen, so muß man von einem gegebenen gefällten Quantum das Bleijodat abfiltriren und im Filtrat den Ueberschuß des Alkalijodats durch Hyposulfat und Chlorwasserstoffsäure zurückmessen.

F. Stolba (2) bringt zur Titerstellung des *Chamäleons* das *oxals. Blei* in Vorschlag statt der reinen Oxalsäure.

Wie das Zink (3), so können nach G. Parodi und A. Mascazzini (4) auch *Blei*, *Eisen* und *Antimon* quantitativ elektrolytisch auf Platin aus den betreffenden Mineralien oder Erzen niedergeschlagen werden. Das Blei wird zunächst als Sulfat abgeschieden und dieses für die Elektrolyse in weins. Natron gelöst. Antimon scheidet man aus der Lösung des Chlors in Ammoniumnitrat oder den Sulfosalzen und Eisen aus derjenigen des Chlorids in Ammoniumdioxalat aus. Das elektrolytisch abgeschiedene Eisen bleibt an der Luft lange unverändert.

Zum Nachweis des *Blei*gehalts im käuflichen *basisch-salpeters. Wismuth* (5) kochen Chapuis und Linossier (6) das Salz mit 15procentiger Natronlauge unter Hinzufügung von gelbem Kaliumchromat aus und fällen das Filtrat mit Essigsäure.  $\frac{1}{5000}$  Blei wird auf diese Weise noch angezeigt. — A. Carnot (7) löst zum gleichen Zweck in Chlorwasserstoffsäure, vertreibt die Salpetersäure durch Erhitzen und fällt mittelst Schwefelsäure unter vorsichtigem Zusatz von Alkohol.

(1) Chem. News 33, 145; Dingl. pol. J. 330, 370; Anal. 3, 338.  
— (2) Böhm. Ges. d. Wissensch. Ber. — (3) JB. f. 1877, 1064; f. 1876, 998. — (4) Gazz. chim. ital. 1878, 169; Ber. 1878, 1884 (Corresp.). — (5) Dieser JB. 8. 294. — (6) Compt. rend. 87, 169. — (7) Dasselbst 88, 718.

M. P. Muir (1) gründet eine *volumetrische* Bestimmungsmethode des *Wismuths* auf das Verhalten seines Oxalats, aus der salpeters. Lösung des Metalls völlig fällbar zu sein. Man verfährt demzufolge derart, daß man zu einer Auflösung des Wismuths in Salpetersäure Oxalsäure im Ueberschuß setzt, den Niederschlag ( $\text{Bi}_2, 3 \text{C}_2\text{O}_4 + \text{aq}$ ) (2) mit Wasser kocht, wodurch er in das beständige basische Salz  $\text{Bi}_2\text{O}_3, 2 \text{C}_2\text{O}_3 + \text{aq}$  übergeht und wäscht, bis die Flüssigkeit keine saure Reaction mehr zeigt, sodann in Chlorwasserstoff löst und nun titrirte Chamäleonlösung bis zur Färbung hinzufliessen läßt. 1 Mol. Oxalsäure zeigt 1 Atom Wismuth an. — Enthält die ursprüngliche Wismuthlösung fremde Metalle, so muß man sie zunächst durch Wasser unter Hinzufügung von etwas Chlorammonium fällen.

Entgegengesetzt dem Cadmium, welches aus seiner ammoniakalischen Lösung schwammförmig *elektrolytisch* abgeschieden wird (3), läßt sich nach F. W. Clarke (4) das *Quecksilber* auf diesem Wege leicht compact abscheiden. Man verwendet eine Lösung des Chlorids, die man mit Schwefelsäure schwach ansäuert und behufs der Zersetzung in ein Platingefäß bringt. Das abgeschiedene Quecksilber wird einfach mit Wasser abgespült und getrocknet.

M. C. Lea (5) hat die Einwirkung des Lichts auf *Chlor-* und *Bromsilber* studirt und gefunden, daß die aus Chlorsilber dadurch entstehende schwarze Masse durch Salpetersäure nicht verändert wird, wodurch sie als *Silberchlorür* (6) oder *Silberoxychlorid* zu betrachten ist, obschon mittelst Einwirkung von Natriumhyposulfit oder Ammoniak aus ihr nur metallisches Silber zurückbleibt. Bromsilber wird dagegen durch Licht zu Silber reducirt.

(1) Chem. Soc. J. 1878, 1, 70. — (2) Dieser JB. S. 298. — (3) Vgl. übrigens Smith, diesen JB. S. 1066. — (4) Ber. 1878, 1409; Dingl. pol. J. 229, 396; Sill. Am. J. [3] 16, 200; Chem. News 28, 170. — (5) Sill. Am. J. [3] 15, 189; Chem. Centr. 1878, 290; Dingl. pol. J. 229, 98. — (6) v. Bibra, JB. f. 1875, 229.

Aehnlich wie Davy (1) hat auch H. Allen (2) der Auflösung von *Molybdänsäure* in concentrirter Schwefelsäure (1 : 10) eine große Reactionsfähigkeit zugeschrieben. Die Lösung soll ausser zur Entdeckung der früher (1) erwähnten Substanzen noch dienen zum Nachweis von *Phenol* (*Carbolsäure*) im Kreosot (Grünfärbung der wässerigen Lösung, die in Purpur übergeht), sowie der *Alkaloide*, mit welcher sie verschieden gefärbte Niederschläge giebt. — Auch eine Lösung von Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure (1 : 4) ist sehr reactionsfähig und kann in Verbindung mit wenig Salpetersäure ebenfalls zur Entdeckung der Carbolsäure dienen (carmoisinrothe Färbung).

J. R. Santos (3) hat gefunden, daß *neutrales arsenigs. Silber* unlöslich, selbst in concentrirtem Ammoniak, ist und sich nur bei Gegenwart alkalischer Nitate leicht darin löst. Dagegen löst sich *saurer* arsenigs. Silber leicht im Ammoniak. Hiernach sind die Angaben der Lehrbücher zu berichtigen.

V. Goldschmidt (4) hat durch verschieden zusammengesetzte Legirungen von *Gold* und *Silber*, die auf einer Tafel aufgestellt sind, eine *Goldprobe* durch Farbenvergleichung bewirkt.

---

#### Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

W. Hempel (5) hat für die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und *Stickstoff* bei der organischen *Elementaranalyse* die Verbrennung im Vacuum eingeführt. Diefes erzielt man am besten mittelst der Töpler'schen Quecksilberluftpumpe (6), mit welcher auch später der im Verbrennungsrohr sich ansammelnde Stickstoff in das vorgelegte graduirte Rohr gebracht wird. Das erforderliche metallische Kupfer wird in

(1) JB. f. 1876, 1008. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 78. — (3) Chem. News 33, 94. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 142. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 409. — (6) Dingl. pol. J. 188, 426. .

Pulverform vorgelegt und ist zu dem Ende nach dem Glühen im Wasserstoff noch im Stickgasstrome erhitzt worden (durch Ueberleiten von Luft über das glühende Metall, wobei eine kleine Schicht sich oxydirt). Der Wasserstoff muß durch Kaliumpermanganatlösung dazu gereinigt werden. Im hinteren Theil des Rohrs bringt man ein Platinschiffchen mit chlórsaurom Kalium an, mittelst dessen anfangs nach dem Auspumpen noch der letzte Rest von Luft vertrieben wird, wonach zum zweiten Male ausgepumpt werden muß. Die Verbrennung geschieht in gewöhnlicher Weise. Flüssigkeiten werden in eine an beiden Enden ausgezogenes Kugelröhrchen gebracht, von denen das eine Ende zugeschmolzen, das andere indeß mit einem kurzen Pfropf einer sehr leichtflüssigen Legirung aus 10 Thl. Wood'schem Metall und 2 bis 3 Thl. Quecksilber verstopft ist. Um sicher zu sein, daß aller Kohlenstoff verbrannt ist, muß man nach Beendigung der Operation bezw. Auspumpen des Stickstoffs und Abnehmen des für diesen bestimmten graduirten Rohrs für diesen Sauerstoff ins Verbrennungsrohr leiten. Die Kohlensäure wird durch Natronkalk absorbirt.

J. A. Wanklyn und W. J. Cooper (1) führen eine *Elementaranalyse* auf nassem Wege mit Hülfe von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung aus und geben Beleganalysen dafür. Man destillirt das Gemisch von Substanz, Kali und Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne. Der Kohlenstoff wird dabei zum Theil in Kohlensäure, zum Theil in Oxalsäure übergeführt, welche Körper aus dem Rückstande nach Hinzufügung von Wasser und Zurücktitriren des überschüssigen Permanganats durch Chlorcalcium gefällt werden.

F. Kopfer (2) hat Seine (3) Methode der *Analyse organischer Körper* im Sauerstoffstrom mittelst glühenden Platins ausführlich veröffentlicht. Bei stickstoffhaltigen Substanzen (namentlich Nitrokörpern) wird Bleisuperoxyd vorgelegt, insgleichen schwefelhaltigen.

(1) Chem. News 30, 133. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 1. — (3) JB. f. 1876, 958.

Die S. 319 besprochene, von E. Pollacci (1) angegebene Erkennung der reducirenden Eigenschaft *organischer Verbindungen* mittelst Eisenchlorid ist nebst der Bemerkung von Mazzari (2) ausführlicher am anderen Orte abgehandelt.

H. C. Vielhaber (3) hat das chroms. Kalium als Indicator wie für das Chlor auch für *Cyan* titrimetrisch in Anwendung gebracht, namentlich zur Prüfung des *Blausäure*gehalts im *Bittermandelwasser*. Man macht dieses zu dem Ende mit Magnesiumhydroxyd schwach alkalisch.

J. B. Hannay (4) hat Seine (5) Methode der volumetrischen Quecksilberbestimmung auch umgekehrt für die Bestimmung der *Cyanide* verwendbar gemacht. Man versetzt hierfür eine mit Ammoniak alkalisch gemachte Lösung eines Cyanids so lange mit einer titrirten Lösung von Quecksilberchlorid, bis eine Trübung von Oxyd entsteht. *Sehr* große Quantitäten von Chlorammonium verhindern die Erscheinung der Trübung bei sehr geringen Mengen Cyan; weder cyans. noch thiocyans. Salz stören aber die Reaction.

A. Link und R. Möckel (6) prüften die Empfindlichkeit von *Blausäurereactionen*. Am besten lässt sich *Blausäure* nachweisen mit Hilfe der Rhodanbildung, zweckmäßig unter Zusatz von etwas Natronlauge, um Verflüchtigung des Rhodanammoniums zu verhindern. Diese Reaction erscheint noch in  $\frac{1}{4.000.000}$  Verdünnung. Hiernach kommt die Guajakkupferreaction, welche  $\frac{1}{3.000.000}$ , sodann die Berlinerblaureaction, welche  $\frac{1}{500.000}$  und endlich kommen die Silber- und Jodamylumreaction, welche  $\frac{1}{360.000}$  *Blausäure* anzuzeigen vermögen.

R. Böttger (7) beschreibt den Nachweis der *Blausäure* durch Kupfer und Guajak als Vorlesungsversuch. Bringt man in einen 2 l fassenden Glaskolben einige frisch gestoßene bittere

(1) Gazz. chim. ital. 8, .80. — (2) Dasselbst, 86. — (3) Arch. Pharm. [3] 18, 408. — (4) Chem. Soc. J. 1878, 1, 245; Chem. News 37, 129; Ber. 1878, 807 (Corresp.); Zeitschr. anal. Chem. 1878, 368 (Corresp.). — (5) Tinson und Nelson, JB. f. 1877, 1069. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 455. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 409 (Corresp.).

Mandeln und hängt hierauf einen mit Guajakinctur zuvor getränkten und wieder getrockneten Streifen Filtrirpapier hinein, welcher durch 2000fach verdünnte Kupfernitratlösung gezogen wurde, so wird der Streifen unverändert bleiben. Er bläut sich indess sofort, sowie eine zerstoßene, mit Wasser erwärmte bittere Mandel hinzugebracht wird.

Nach F. Selmi (1) soll man bei gerichtlichem Nachweis von *Blausäure* einen Ueberschuß an Eisenoxydsalz vermeiden, da eine stark alkalische Lösung von Ferrocyankalium mit frischem Eisenoxydhydrat geschüttelt das Eisencyanür in Eisencyanid verwandelt. — *Cyanquecksilber* wird zweckmäßig durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wonach übrigens sogleich, damit nicht Sulfoeyansäure entstehe, die weitere Behandlung des Objectes vorgenommen werden muß.

Nach L. Siebold (2) führt man die Titration der *Blausäure* mittelst Silberlösung zweckmäßig derart aus, daß man ein bestimmtes Quantum der letzteren zunächst in einen Ueberschuß von Natriumhydroxyd laufen läßt, sodann Zehntel-Silberlösung bis zur Trübung hinzufügt und endlich Normal-Salzsäure bis die Trübung sich verstärkt. Auf diese Weise ist es auch möglich *freie* Blausäure neben Cyanalkali zu bestimmen; man hat dann nur zunächst die Silberlösung bis zur Trübung hinzuzufügen (wodurch das Cyanalkali angezeigt wird), sodann Ueberschuß von Natron und hierauf wieder Silberlösung bis zur erneuerten Trübung (welche jetzt die freie Blausäure anzeigt). — Derselbe verwendet die Reaction von freier Blausäure gegen Silberlösung auch zur Bestimmung *kohlens. Alkalien* gemäß den Gleichungen: I.  $K_2CO_3 + 2HCN + AgNO_3 = KAg(CN)_2 + KNO_3 + CO_2$ ; II.  $KAg(CN)_2 + AgNO_3 = 2AgCN + KNO_3$ . Die Lösungen brauchen nicht gekocht zu werden. Man titirt bis zur Trübung.

C. Himly (3) schüttelt zum Nachweis von *Leuchtgas* im *Brunnenwasser* dieses in größerer Menge mit Chlorwasser, setzt

(1) Ber. 1878, 1692 (Corresp.). — (2) Pharm. J. Trans. [8] 9, 191; Anal. 20, 848. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 867 (Corresp.).

das Ganze dem Sonnenlichte aus und entfernt das überschüssige Chlor durch Quecksilberoxyd. Ein Geruch nach Elaychlorür zeigt sodann in der Lösung Leuchtgas an.

R. Anschütz (1) verwendet zum Nachweis von *Fluoren* in *Phenanthren* und *Anthracen* die Thatsache, daß ersteres zu Diphenylenketon (2) mittelst Chromsäuremischung oxydirt wird. Dieses läßt sich aus den mit Wasserdampf abdestillirten Producten durch Umkrystallisiren mittelst Alkohol leicht rein erhalten und erkennen.

Heinselmann und Altmann (3) haben nach Mittheilung von Limpricht die Gruppe NO<sub>2</sub> in *Nitroderivaten* durch Erwärmen mit einer titrirten Zinnchlorürlösung bestimmt. Für flüchtige Substanzen verwendet man dafür zwei ineinander geschachtelte Röhren, von denen das Innere etwa 8 mm Weite und 3 cm Länge besitzt, an einem Ende zugeschmolzen und am anderen mit Kork versehen ist. In diesem wird die Substanz mit der Zinnlösung abgewogen und dasselbe in das größere, gleichfalls unten zugeschmolzene Rohr nach Entfernung des Korks eingelassen. Letzteres wird sodann am anderen Ende gleichfalls zugeschmolzen und sodann ins kochende Wasserbad gestellt. Nach Beendigung der Operation mißt man, nach Auffüllung bis zu einem bestimmten Volum, das unangriffene Zinnchlorür zurück.

Nach E. Schulze (4) modificirt man zweckmäfsig die Sachsse'sche Methode (5) der Bestimmung organischer *Amidoverbindungen* derart, daß man zunächst durch Kochen mit starker Salzsäure das mit dem Säurerest CO vereinigte CH<sub>3</sub> in Ammonsalz verwandelt und danach erst salpetrige Säure wirken läßt. Diese zersetzt die übrigen Gruppen NH<sub>2</sub> in bekannter Weise, mit Ausnahme allerdings derjenigen der aromatischen Amidosäuren (Bildung von Diazoverbindungen bei niederer Temperatur), sowie wahrscheinlich auch der eigentlichen Ammoniumbasen und der Alkaloide.

(1) Ber. 1878, 1216. — (2) JB. f. 1874, 415. — (3) Ber. 1878, 35; Zettschr. anal. Chem. 1878, 504 (Corresp.). — (4) Landw. Vers.-Stat. (1877) 30, 117. — (5) JB. f. 1872, 923; vgl. JB. f. 1877, 1087.



C. H. Wolff (1) empfiehlt die von Vierordt (2) eingeführte Methode der quantitativen Spectralanalyse zur Bestimmung des Farbstoffgehalts von *Indigosorten*. Die betreffende Lösung wird aus 0,5 g Farbstoff und 5 ccm Schwefelsäure zu 1000 ccm verdünnt dargestellt, als Normallösung eine solche von reinem Indigotin verwendet. Zugleich theilt Derselbe mehrere Bestimmungen des *'Indigotingehalts'* käuflicher Indigosorten mit.

Nach J. C. Thresh (3) entdeckt man kleine Mengen von *Alkohol* durch die gelbe Farbe, welche Aetzkali mit dem daraus bereiteten *Aldehyd* giebt. Man destillirt die Probe mit Chromsäure und kocht das Destillat eine Zeit lang mit dem Alkali, worauf dann nach dem Hinstellen während ein paar Stunden event. die Färbung eintritt. Auf diese Weise läßt sich noch 0,02 Proc. Alkohol entdecken.

Das Experiment von A. Claus (4), den Nachweis von *Wasser* im *Alkohol* betreffend, ist auch anderen Orts (5) erwähnt worden.

A. Senier und A. J. G. Lowe (6) haben die von Iles (7) vorgeschlagene Prüfung auf Borsäure auch zur Erkennung von *Glycerin* nutzbar gemacht. Zu dem Ende wird die betreffende wässerige Lösung zunächst alkalisch gemacht, sodann etwas Borax damit betupft und dieser in die Flamme gebracht, welche sich nun bei Gegenwart von Glycerin grün färbt. Um auf diese Weise letzteres in *Bier*, *Wein* und *Milch* zu erkennen, muß man letztere zunächst auf dem Wasserbade verdunsten, den Rückstand mit Alkohol ausziehen, diesen wieder abdunsten, Wasser hinzufügen und nun erst wie oben verfahren. Für Bier kann man auch zweckmäßiger das Hopfenharz zunächst mit Petroleumäther ausschütteln. — Da Ammoniaksalze die Eigenschaft haben, aus bors. Salzen freie Borsäure zu bilden und diese B

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 65. — (2) JB. f. 1875, 901. — (3) Pharm. J. Trans. [8] 9, 408. — (4) JB. f. 1877, Anm. (2). — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 108 (Corresp.). — (6) Chem. Soc. J. 1878, 1, 438; Chem. News 87, 246. — (7) JB. f. 1876, 991.

dung natürlich vermieden werden muß, so ist auf die Abwesenheit dieser Salze besonders zu sehen.

F. Soxhlet (1) hat durch umfassende Prüfungen bewiesen, daß die *Traubenzuckerbestimmung* nach Fehling unrichtig ist. Es ist zunächst erheblich unterschieden, ob man die alkalische Kupferlösung verdünnt oder unverdünnt anwendet; nur dann, wenn man die bei der Titerstellung eingehaltene Concentration auch für die Untersuchung festhält, erhält man genaue Resultate. Das Titer der Kupferlösung, in der von Fehling vorgeschriebenen Weise mit 4 Vol. Wasser verdünnt, ist in Wirklichkeit um 3 Proc. verschieden von dem, welchen Fehling angiebt. Aus diesen Gründen ist eine quantitative Bestimmung des *Zuckers* mittelst alkalischer Kupferlösung ganz unmöglich. — Der *Milchzucker* zeigt ein ähnliches Verhalten nicht, sondern reducirt unabhängig von der Verdünnung immer ein gleiches Quantum Kupferlösung (1 g Milchzucker, 1,303 g Kupfer). — Ähnliches hat auch R. Ulbricht (2) gefunden.

Hierzu macht M. Märcker (3) die Bemerkung, daß nichtsdestoweniger eine quantitative Bestimmung der *Dextrose* mittelst alkalischer Kupferlösung bewirkt werden könne, wenn man das reducirte Kupferoxydul (als Kupfer) wäge, eine Zuckerlösung verwende, welche nicht mehr als 0,12 g Dextrose auf 25 ccm Kupferlösung enthalte und diese Menge bei der Probenahme mit der Versuchsflüssigkeit und Wasser auf 100 ccm verdünne. Die Fehling'sche Lösung soll außerdem aus 34,632 g schwefels. Kupfer, 36 g Natriumhydroxyd und 173 g Seignettesalz, zu 1 l verdünnt, bereitet werden. Dem Umstande, daß das Filter beim Filtriren der zur Reduction benutzten Lösung Kupfer zurückhält und das im Wasserstoffstrom reducirte letztere Wasserstoff absorbiert, schreiben sie keine Bedeutung für die (technische?) Bestimmung zu.

(1) Chem. Centr. 1878, 218, 268. — (2) Dasselbst, 892. — (3) Chem. Centr. 1878, 584.

Auch H. Rodewald und B. Tollens (1) haben ähnliche Erfahrungen bezüglich der Wirkung der alkalischen Kupferlösung gegen *Milchsucker* gemacht. Diese soll nach Ihnen mit der Untersuchungsflüssigkeit gemischt auf das drei- bis vierfache Volum verdünnt werden und im Ueberschuß vorhanden sein, so daß auf 1 g krystallisirten Milchzucker 160 ccm Fehling'scher Lösung kommen. 1 Vol. Milchzucker reducirt 7,47 (?) Atome Kupfer. — Auch nach Ihnen wägt man zweckmäßig das reducirte Kupfer (nach Soxhlet mittelst der Filtration durch Asbest).

D. Lindo (2) hat in dem gelben, durch Einwirkung von Salpetersäure auf *Brucin* (3) entstehenden Körper ein Reagens auf *Glucose* entdeckt. Dieser giebt in alkalischer Lösung (Kali oder Natron) beim Kochen eine tief blaue (übrigens bald verschwindende) Färbung mit dem *Traubenzucker*, während Rohrzucker darauf keine Wirkung hat. Möglicherweise läßt sich diese Reaction zum Nachweis des Traubenzuckers im Urin benutzen, doch haben die einschlägigen Versuche dies noch nicht sicher gestellt.

H. Pellet (4) bereitet die Fehling'sche Lösung zum Nachweis der *Glucose* neben Rohrzucker, auf die Erfahrungen von Possoz (5) gestützt, nach folgender Vorschrift: 68,7 g krystallisirter Kupfervitriol, 200 g weins. Natronkali, 100 g kohlen. Natrium und 6,87 g Chlorammonium werden zu 1 l Flüssigkeit gelöst. 10 ccm der Lösung reduciren 0,05 g Traubenzucker, welche letztere übrigens in nicht weniger und zweckmäßig auch nicht mehr als 15 ccm Flüssigkeit enthalten sein dürfen. Will man genau verfahren, so muß das reducirte Kupferoxydul (welches durch Erwärmen auf dem Wasserbade während einer halben Stunde der Substanzen mit der Kupferlösung abgeschieden wird) aufgelöst, oxydirt und mit Zinnchlörür am besten volumetrisch bestimmt werden. (Vgl. übrigens S. 1075.)

(1) Ber. 1878, 2076. — (2) Chem. News 33, 145. — (3) Dieser JB. S. 912. — (4) Compt. rend. 66, 604. — (5) JB. f. 1872, 981.

H. Hager (1) benutzt eine in folgender Weise bereitete kochsalzhaltige Lösung von essigs. Quecksilberoxyd zur Bestimmung der *Glucose*. 30 g Quecksilberoxyd werden mit 30 g essigs. Natrium, 25 g Essigsäure und sodann 50 g Chlornatrium mit Wasser zu einem l gelöst. Diese Lösung giebt mit Glucose längere Zeit erhitzt eine Abscheidung von Quecksilberchlorür, welches später gewogen wird. 2 Aequivalente Glucose erfordern 18 Aequivalente Quecksilberoxyd. Das Reagens verhält sich gegen Glycerin, Gummi arabicum, Dextrin und Harnsäure indifferent; zur directen Bestimmung des Harnzuckers läßt es sich indeß nicht verwenden, wegen der übrigen reducirenden Körper im Harn.

G. Jones (2) macht den Vorschlag, *Zucker* mittelst angesäuerter Kaliumpermanganatlösung zu bestimmen.

Heinrich (3) hat die Sachsse'sche (4) Methode der Bestimmung von *Dextrose* und *Invertzucker* einer Prüfung unterworfen und im Gegensatz zu Strohmer und Claus (5) gefunden, daß dieselbe allerdings bei Gegenwart von Rohrzucker anwendbar ist, sofern man eine Normallösung benutzt, welche in 1000 ccm 25 g Jodkalium, 18 g Quecksilberjodid und 10 g Aetkali enthält. 40 ccm dieser Lösung reduciren 0,1278 g *Dextrose* und 0,11877 g *Invertzucker*. Für die Bestimmung des *Invertzuckers* ist es wesentlich, daß man die Jodquecksilberlösung zu der *kalten* Zuckerlösung hinzuffügt und dann erst erwärmt, da in diesem Falle die Reductionswirkung deutlicher sichtbar wird. Bei Anwesenheit geringer Mengen *Invertzucker* empfiehlt sich die Anwesenheit einer sehr verdünnten Zuckerlösung. Durch besondere Versuche wurde ermittelt, daß die in Rede stehende Jodkaliumquecksilberlösung gegen Ammoniakverbindungen wegen des geringen Kaligehalts *nicht* wirkt.

R. Gscheidlen (6) giebt eine colorimetrische Methode an zur Bestimmung des *Zuckergehalts* der *Milch*, die auf der

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 380 (Corresp.). — (2) Chem. News 37, 37. — (3) Chem. Centr. 1878, 409; Leips. naturf. Ges. Ber. 1878, 6. — (4) JB. f. 1877, 1087. — (5) Daselbst, 1195. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 506 (Corresp.).

Braunfärbung färbt, welche Milchzuckerlösungen beim Kochen mit Natronlauge zeigen. Die Herstellung der Normallösung geschieht zu dem Ende mittelst einer 4 bis 5 procentigen Milchzuckerlösung, welche mit dem gleichen Volum 20 procentiger Natronlauge verdünnt und sodann 2 bis 3 Minuten lang gekocht wird.

E. W. Davy (1) fand Sein (2) Molybdänsäurereagens auch zum Nachweis des *Phenols* tauglich, welches letztere in verdünnter wässriger Lösung damit durch Gelb- und Rothbraun eine purpurne Färbung giebt. Das Phenol muß zu dem Ende weder allzu verdünnt, noch auch im reinen Zustande verwendet werden. Im ersteren Falle tritt gar keine, im letzteren eine blaue Färbung ein. Auch kann man zur Unterstützung der Reaction eine, indeß nur gelinde Erwärmung benutzen. Organische Substanzen beeinträchtigen die Reaction nicht, caustische Alkalien verändern die Purpurfarbe in Grün und starke Säuren stellen sie wieder her. — Durch diese Reaction hat Davy Phenol in verschiedenen *Nahrungsmitteln* nachweisen können und gleichfalls im *Urin*. Auch *Kreosot* kann hierdurch von Phenol unterschieden werden, da jenes eine braune, allmählich gelbbraun werdende Färbung damit giebt. Namentlich bei Anwendung einer fractionirten Destillation, wobei zunächst das Kreosot übergeht, läßt sich die Gegenwart beider Substanzen darthun.

P. Degener (3) benutzt das Verhalten des *Phenols* gegen Bromwasser (Bildung von Tribromphenol) zur titrimetrischen Bestimmung desselben. Das Ende der Reaction erkennt man (nach der Bildung eines voluminösen weißen Niederschlags, unter fortwährendem Rühren) durch Jodkaliumstärkepapier. Das Bromwasser enthält ungefähr 40 g Brom im l und wird event. unter Zusatz der Hälfte seines Gewichts Bromkalium in Auflösung gebracht. Der Gehalt des Bromwassers muß unmittelbar vor dem Gebrauche durch Jodkalium und Messung des

(1) Chem. News 33, 195; Pharm. J. Trans. [8] 9, 1021. — (2) JB. f. 1876, 1008. — (3) J. pr. Chem. [2] 17, 390.

ausgeschiedenen Jods mittelst unterschweflgs. Natriums bestimmt werden.

Almén (1) hat die Empfindlichkeitsgrenze der Eisenchlorid-reaction gegen *Salicylsäure* zu  $\frac{1}{1000000}$  in Lösung festgestellt, während sie von *Carbolsäure* nur  $\frac{1}{10000}$  anzeigt. Die empfindlichste Probe auf diese Säuren ist indeß Millon's Reagens, welches beim Kochen mit einer Auflösung dieser Säuren, selbst bei sehr geringer Menge einen gelben Niederschlag von basischem Quecksilbersalz giebt, das sich in Salpetersäure mit tief rother Farbe löst. Von *Carbolsäure* wird hierdurch noch  $\frac{1}{10000000}$  angezeigt, von *Salicylsäure* noch etwas weniger. Am besten wird die Gegenwart von *Carbolsäure* in *Salicylsäure* mittelst unterchlorigs. Natrium und Ammoniak entdeckt, welche erstere damit noch bis zu  $\frac{1}{100000}$  (nach 24 Stunden) an der blauen Farbe erkannt werden kann.

A. H. Allen (2) hat das Verhalten von *Carbolsäure*, *Kresylsäure* und *Kreosot* gegen verschiedene Lösungsmittel zur Unterscheidung von einander studirt.

P. Schützenberger (3) weist das *Anthrachinon* durch hydroschweflgs. Kalium in alkalischer Lösung nach, welches bei Gegenwart des ersteren damit eine rothe Küpe giebt.

J. E. Reynolds (4) empfiehlt die Bestimmung des *Harnstoffs* nach Hüfner (5) auch für ärztliche Zwecke. Er nimmt dieselbe hierfür in einem Apparate vor, von wo der Stickstoff in einen mit Wasser gefüllten Ballon tritt und das Volum desselben durch die Menge des in einen graduirten Cylinder austretenden Wassers bestimmt wird. Natürlich ist diese Art der Ausführung nur für den angegebenen Zweck brauchbar. Außerdem beschreibt er noch einen Apparat zur gleichen Operation, mit Hülfe dessen der Stickstoff direct in einen mit Wasser gefüllten graduirten Cylinder tritt und auf diese Weise gemessen wird.

(1) Pharm. J. Trans. [8] 7, 812. — (2) Pharm. J. Trans. [8] 9, 7284. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 500 (Corresp.). — (4) Phil. Mag. [5] 5, 144; Chem. News 37, 185. — (5) JB. f. 1874, 1052 u. f. 1877, 1078.

A. Downes und T. P. Blunt (1) constatirten, daß *Oxalsäure*-lösungen durch Sonnenlicht zersetzt werden.

A. Scheurer-Kestner (2) empfiehlt zur Bestimmung der *Weinsäure* im rohen *Weinstein* und anderen Substanzen diese in Chlorwasserstoff aufzulösen, das Filtrat mit Natron zu neutralisiren und mit Chlorcalcium zu fällen. Das gewaschene Präcipitat wird durch Glühen in Calciumcarbonat verwandelt und dieses titirt.

A. Sabanin und N. Laskowsky (3) geben eine Reaction auf *Citronensäure* an, darin bestehend, daß man diese mit Ammoniak (1 zu 3  $\text{NH}_3$ ) in einem zugeschmolzenen Röhrchen auf 110 bis 120° einige Stunden lang erhitzt und nun die erhaltene gelbliche gefärbte Flüssigkeit an der Luft (auf dem Wasserbad) verdampft. Sie färbt sich hierdurch intensiv blau oder grün. Noch 10 mg Citronensäure lassen sich auf diese Weise erkennen. Oxalsäure, Aepfelsäure und Weinsäure beeinträchtigen die Reaction nicht. Um hiernach die Citronensäure in *Fruchtsäften* nachzuweisen, muß man diese anfangs mit Bleiacetat und die nach Zersetzen des Bleiniederschlags durch Schwefelwasserstoff erhaltene Flüssigkeit durch essigs. Baryum fällen. Das erhaltene Baryumsalz (4) wird sodann mittelst Schwefelsäure zersetzt und das abgeschiedene Säuregemenge nach dem Verdampfen der Lösung geprüft.

Cailletet (5) verwendet zur Prüfung der *Citronensäure* auf *Weinsäure* Kaliumdichromat in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Weinsäure wird dadurch tief purpurviolett bis schwarz gefärbt, Citronensäure sehr langsam kaffeebraun.

E. Richards und A. W. Palmer (6) haben eine kleine Modification an der Gerland'schen (7) *Gerbsäurebestimmung* angebracht und verfahren danach derart, daß die Lösung, welche

(1) Chem. News 37, 19; siehe auch Hartley, daselbst S. 9. — (2) Compt. rend. 33, 1024; Bull. soc. chim. [2] 33, 451. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 78; Pharm. J. Trans. [3] 9, 1008. — (4) Kämmerer, JB. f. 1868, 988. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 499 (Corresp.). — (6) Sill. Am. J. [3] 10, 196 u. 361. — (7) JB. f. 1868, 718.

auf 100 cem wenigstens 0,1 bis 0,3 g Gerbsäure enthält, mit Brechweinsteinlösung (6,75 bei 100° getrocknetes  $C_4H_4K_2SbO_7$ , auf 1 l) titirt wird. Den Endpunkt der Reaction erkennt man, nach Hinzufügung der nöthigen Menge essigs. Ammoniaks, um das gerbs. Salz abzuscheiden, durch Schwefelammonium. — Anschließend hieran besprechen Sie die verschiedenen Färbungen beziehungsweise Niederschläge, welche die Antimonlösung in manchen gerbstoffhaltigen Pflanzenlösungen hervorruft.

J. David (1) empfiehlt zur Trennung der *Oelsäure* von der *Stearinsäure* ein Gemenge von 30 Vol. Alkohol und 22 Vol. verdünnter Essigsäure (gleiche Vol. Eisessig und Wasser). In diesem löst sich die Oelsäure, während die Stearinsäure zurückbleibt. Zweckmässig operirt man auf einem Filter bei verstopfter Trichteröffnung.

F. Selmi (2) giebt (vgl. unten, S. 1084) einige Reactionen auf *Alkaloide* an. *Narcotin* färbt sich mit Schwefelsäure in der Kälte gelb, sodann nach Hinzufügung von Jodsäurelösung schmutzig violett und endlich nach Sättigen mit Natriumdicarbonat rosa. Rothes Blutlaugensalz und Bromwasser bleichen die Farbe, Chlor zerstört sie. Salpetersäure giebt mit Narcotin eine von Violett in Braun gehende, Spuren von der Säure damit eine kirschrothe Farbe. — *Narcein* wird durch kleine Mengen von Jodsäure violett gefärbt, im Ueberschuß verschwindet die Farbe; setzt man nun Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich Jod ab und es entsteht darauf durch Natriumdicarbonat keine Färbung. *Thebain* färbt sich mit Schwefelsäure und Jodsäure zwar violett, aber nach Hinzufügung von Natriumdicarbonat tritt sodann Entfärbung ein. — Die rothe Lösung von *Veratrin* in concentrirter Schwefelsäure entfärbt sich durch Natriumdicarbonat und oxydirende Mittel mit Ausnahme des Kaliumdichromats, wodurch sie durch Braun in Grün übergeht. — *Brucin*, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löst, bräunt sich durch Jodsäure und giebt darauf mit Natrium-

(1) Compt. rend. 88, 1416. — (2) Monit. scientif. [8] 8, 887; siehe auch Ber. 1878, 1692 (Corresp.).



dicarbonat, eine pfirsichblüthrothe Farbe. Mit Chlorwasser wird die schwefels. Lösung roth, — *Digitalin* löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit weinrother Farbe auf, welche durch Chlor und einige oxydirende Mittel zerstört, durch Brom dunkelgrün und durch Kaliumdichromat von braun, grün und endlich blau wird. Bleitetrachlorid erzeugt mit dieser Lösung natürlich einen Niederschlag, während sich diese selbst dabei roth färbt. Mit Jodsäure giebt es anfänglich keine Reaction; wenn man danach aber Schwefelsäure hinzufügt, so entsteht eine gelbe Färbung, die durch Natriumdicarbonat hellgrün wird. — *Cubebin* giebt eine hochrothe Lösung mit Schwefelsäure, die durch oxydirende Mittel entfärbt wird mit Ausnahme von Kaliumdichromat, mit welchem sie durch Braun und Grün in Gelb übergeht. Jodsäure und darauf Schwefelsäure färbt es anfangs violett, sodann blau. Sättigt man jetzt allmählich mit Natriumdicarbonat, so geht die Farbe durch schmutzig roth und rosa in dunkelgrün über. — *Delphinin* erzeugt gleichfalls eine rothe Lösung mit Schwefelsäure, die durch oxydirende Mittel entfärbt wird. Durch Jodsäure und darauf Schwefelsäure scheidet sich Jod aus und sättigt man jetzt mit Natriumdicarbonat, so wird das Product farblos. Verwendet man statt Schwefelsäure concentrirte Salzsäure, so erhält man einen schwarzblauen Niederschlag, welcher durch Natriumdicarbonat zu röthlichen Flocken wird unter Entbindung von Chloroformgeruch. *Aconitin* bräunt sich mit Schwefelsäure, welche Bräunung durch oxydirende Mittel verschwindet; mit Jodsäure reagirt es nicht. — *Canthardin* und *Caffein* geben keine Reaction mit Jodsäure beziehungsweise Schwefelsäure. — Auch *Chinin* und *Cinchonin* bringen Färbungen mit Jodsäure und Schwefelsäure hervor. — Die gelbe Lösung des *Solanins* in Schwefelsäure wird durch Salpetersäure anfänglich roth und dann blaß, durch Bleitetrachlorid entsteht darin ein rosafarbener Niederschlag und durch Kaliumdichromat geht sie in Gelbgrün über.

Dragendorff (1) theilt das Verhalten einiger Körper

(1) Arch. Pharm. [8] 1882, 200 bis 210.

gegenüber einigen Lösungsmitteln mit, welche bei Seiner *Alkaloidbestimmung* (1) verwendet werden. *Salicylsäure* wird durch niedrig siedenden Petroleumäther aus saurer Lösung ausgeschüttelt, reichlicher durch Benzol und Chloroform. — *Gelsemin* (2) geht aus alkalischer Lösung in Benzol sowie Chloroform, dagegen nicht in Petroleumäther über; es lässt sich, namentlich zur Unterscheidung von Brucin und Strychnin, an der gelbrothen Färbung erkennen, welche concentrirte Schwefelsäure damit giebt. — *Pilocarpin* aus Jaborandi (3) wird gleichfalls durch Benzol oder Chloroform der alkalischen Lösung entzogen. — *Taxin* aus *Taxus baccata*, welches nach Marmé durch concentrirte Schwefelsäure mit rother Farbe aufgenommen wird, verhält sich gegen Lösungsmittel den vorhergehenden Alkaloiden analog. Die Verbindungen des Taxins mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid und Kaliumplatincyankür sind nach Marmé leicht löslich und können daher wahrscheinlich zur Trennung von den übrigen Alkaloiden benutzt werden. — Im Anschluss hieran theilt Derselbe eine Modification der bekannten Reaction auf *Brucin* mit, darin bestehend, dass man dieses in *verdünnter* Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte und 9 Vol. Wasser) auflöst und in die (farblose) Lösung eine sehr verdünnte von Kaliumdichromat einrührt. Die Flüssigkeit färbt sich anfänglich himbeerroth, wird aber bald orangefarben.

B. H. Paul (4) trennt *Cinchonidin* von *Chinin* im Chininsulfat des Handels durch fractionirte Krystallisation und giebt eine Tabelle für den Procentgehalt von Cinchonidin in käuflichem Chininsulfat.

D. Lindo (5) hat in der Anwendung von concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid ein Mittel verzeichnet, *Opiumalkaloide* zu entdecken. Man giebt das Alkaloid in ein Glasrohr, löst es ohne Anwendung von Wärme in concentrirter Schwefelsäure, giebt einen Tropfen Eisenchlorid hinzu und er-

(1) JB. f. 1876, 1022. — (2) Derselbet, 898. — (3) JB. f. 1875, 845. —

(4) Pharm. J. Trans. [3] 7, 658, 672. — (5) Chem. News 37, 159.

wärmt nun unter Umschütteln gelinde. *Oodein* giebt eine blane, *Morphin* eine indigfarbene Lösung. — How (1) hat diese Reaction auch für andere Opiumalkaloide angewendet.

Nach umfassenden Untersuchungen von F. Selmi (2) über das Verhalten von *Morphin* in frischen und faulenden Leichenbestandtheilen, namentlich in Rücksicht auf die Leichenalkaloide (3), zersetzt sich das Morphin in faulenden Leichen und scheint sodann ersetzt zu werden durch ein ihm ähnliches *Leichenalkaloid*. Aus einem Auszug frischer morphinhaltiger Leichenbestandtheile, der mittelst Alkohol und etwas Schwefelsäure bewirkt und sodann wieder vom Alkohol befreit ist, kann Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur kein, Aether nur sehr wenig Morphin ausziehen. Hingegen kann das Chloroform dazu dienen, verunreinigende Cadaveralkaloide wegzuschaffen. Das Morphin selbst wird sodann aus dem (wässerigen) Rückstande mittelst Weinsäure-Amylätber ausgezogen, den man durch Sättigen von Amylalkohol mit trockener Weinsäure erhalten kann. Aus der auf diese Weise gewonnenen Lösung läßt sich durch Schütteln mit Wasser ( $\frac{1}{6}$  des Volums) das Alkaloid ausziehen und an seinen Reactionen erkennen. Ein Theil des letzteren zersetzt sich indeß bei der Operation (dem Verdampfen seiner sauren wässerigen Lösung an der Luft) und um dies zu verhindern, muß man die Verdampfung im luftleeren Raum vornehmen. Selmi hat sodann noch eine neue Reaction auf Morphin angegeben, welche darin besteht, daß wenn man dieses in Substanz mit Jodsäurelösung so lange behandelt, bis kein Jod mehr abgeschieden wird und darauf der Masse Schwefelsäure hinzufügt, eine orangefarbene Färbung entsteht und wenn man nun mit Soda sättigt, diese in Rothviolett übergeht. Außerdem bildet die Auflösung von Morphin ( $\frac{1}{2}$  mg) in Schwefelsäure (4 bis 5 Tropfen) beim Erwärmen eine violette Flüssigkeit, welche mit verschiedenen Reagentien respective Niederschläge und Färbungen giebt. —

(1) Chem. News 33, 244. — (2) Monit. scientif. [3] 8, 877. — (3) Dieser JB. 8. 917.

Pellagri giebt in vorstehender Abhandlung gleichfalls eine Reaction auf Morphin an, welche übrigens auch dem *Cocain* eigen ist und darin besteht, daß man durch Erwärmen mit Schwefelsäure und Salzsäure dieser Alkaloide rothe Lösungen erhält, die beim Neutralisiren mit Natriumdicarbonat purpurfarben werden, welche letztere Farbe durch Jodtinctur in Grün übergeht.

Nach Untersuchungen von F. Selmi (1) zersetzt sich *Cocain* durch faulende Leichenbestandtheile.

F. Selmi (2) giebt an, daß das *Strychnin* sich gegen Jodsäure derart charakteristisch verhalte, daß bei Anwendung einer Lösung von dieser in Schwefelsäure das damit übergossene Strychnin sich zunächst gelb, dann ziegelroth und endlich (sehr langsam) lebhaft violettroth färbt.

D. Lindo (3) beschreibt eine Reaction auf *Elaterin*, darin bestehend, daß man dasselbe in flüssigem Phenol auflöst und sodann wenig Schwefelsäure hinzugiebt, worauf eine carminrothe Färbung eintritt. Andere Alkaloide sollen diese Reaction nicht geben; Alkalien zerstören sie.

Nach F. B. Power (4) giebt *Emetin* mit unterchlorigs. Calcium eine hell orangefarbene bis citronengelbe Färbung, welche noch verstärkt wird, wenn man mit etwas Essigsäure ansäuert. Auf diese Weise läßt sich auch das Alkaloid in der Ipecacuanhawurzel erkennen.

G. Wolfram (5) empfiehlt das phosphorwolframs. Natron zur Abscheidung des *Theobromins* aus dem *Cacao*. Der wässrige Aufguß des letzteren wird zunächst mit Bleisalz gefällt und diese Fällung nach der Entfernung des Bleis durch Schwefelsäure mit phosphorwolframs. Natron versetzt. Der letztere Niederschlag wird durch Baryt zersetzt.

(1) *Monit. scientif.* [8] 8, 889. — (2) *Ber.* 1878, 1692 (Corresp.). — (3) *Chem. News* 33, 85; *Pharm. J. Trans.* [8] 8, 790; *Zeitschr. anal. Chem.* 1878, 800 (Corresp.). — (4) *Pharm. J. Trans.* [8] 8, 844. — (5) *Dingl. pol. J.* 220, 240.

B. H. Paul und O. T. Kingzett (1) bringen eine Notiz über die Werthbestimmung von *Catechu* und *Mimosenrinde* (*Acacia mimosa*), aus welcher hervorzuheben ist, daß Sie es für zweckmäßig halten, daraus durch Fällen des Saftes mit Bleiacetat, der durch Auskochen der Substanzen mit Schwefelsäure erhalten wird und Zersetzen des Präcipitats u. s. w. eine besondere Säure, die *Mimogerbsäure*, darzustellen und nach der Menge der letzteren den Werthgehalt festzustellen. Die Säure giebt mit Ammoniak eine rothe, mit Eisenchlorid eine dunkle Färbung.

J. Wiesner (2) entdeckte in dem *Phloroglucin* bei Gegenwart von Salzsäure ein Reagens auf *Holzstoff*, welcher dadurch lebhaft roth ins violett gehend gefärbt wird. Eine 0,01 procentige Lösung ruft noch nach Befeuchtung mit Salzsäure eine deutliche Rothfärbung auf Fichtenholz hervor. — Hierzu machen R. v. Wagner (3) und A. Kielmeyer (4) Bemerkungen. Ersterer giebt an, daß die Reaction bei der *Cellulose*, nachdem dieselbe der Behandlung in den Papierfabriken durch Natronlauge und Chlorkalk unterworfen ist, nicht mehr eintritt und Letzterer, daß Er schon vor Jahren eine ähnliche Reaction mit einem *amidirten Anthracen* auf Fichtenholz erhalten habe.

Nach E. Geißler (5) bestimmt man die *Säuren in Oelen* derart, daß man zunächst dieselben mit Aether ausschüttelt (der dreifachen Menge vom Oel), dieser Lösung einen Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung hinzufügt und mit alkoholischem Kali unter Umschwenken auf Roth titirt.

Dragendorff (6) hat eine Reihe von ätherischen und fetten *Oelen* in ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid und concentrirte Schwefelsäure, Chloroform, Eisenchlorid und concentrirte Schwefelsäure, sowie Chloroform und concentrirte Schwefelsäure untersucht und die dadurch hervorgebrachten Farbveränderungen tabellarisch zusammengestellt.

(1) Chem. Soc. J. 1878, 1, 217. — (2) Dingl. pol. J. 328, 397; Zetschr. anal. Chem. 1878, 511 (Corresp.). — (3) Dingl. pol. J. 328, 178. — (4) Dingl. pol. J. 328, 584. — (5) Dingl. pol. J. 328, 92. — (6) Arch. Pharm. [2] 18, 289 bis 298.

Muter (1) behandelt zum Nachweis von *fetten Oelen* im *Copaivabalsam* diesen mit alkoholischem Natron, neutralisirt die Masse danach mit Schwefelsäure, dampft ein und zieht mit Aether-Alkohol aus. Enthält der Rückstand neben Natriumsulfat noch öls. Natron, so läßt sich dieses durch Salzsäure zersetzen und das abgeschiedene Oel kann man durch Erwärmen des Gemisches mit Wachs zu einem festen Kuchen zusammenschmelzen und derart wägen.

E. Schmidt (2) hat im Jahre 1877 eine Modification der Donath'schen (3) Methode zur Prüfung des *Bienenwachses auf Harz* gegeben, darin bestehend, daß man 5 g Substanz mit der 4 bis 5 fachen Menge roher Salpetersäure von 1,32 bis 1,33 spec. Gewicht zum Sieden erhitzt, eine Minute lang darin erhält, sodann ein gleiches Volum kalten Wassers und endlich unter Umschütteln Ammoniak bis zum starken Vorwalten hinzusetzt. Reines Wachs zeigt sich hierdurch nach dem Abgießen der Flüssigkeit als gelbe, mit Fichtenharz verfälschtes als rothbraune Masse. Die Methode ist bei 1 Proc. Verfälschung noch sicher.

G. Bunge und O. Schmiedeberg (4) scheiden die *Hippursäure* und *Benzoesäure* aus Geweben derart ab, daß Sie zunächst ein eiweißfreies Extract darstellen, dieses mit Alkohol ausziehen, den Auszug verdunsten und den Rückstand nach dem starken Ansäuern mittelst Chlorwasserstoff mit Essigäther ausschütteln. Das mit ausgezogene Fett wie die Benzoesäure werden darauf durch Petroleumäther, in welchem beide Körper löslich sind, entfernt und kann die Hippursäure außer durch Umkrystallisiren auch durch das Zinksalz gereinigt werden, welches in Alkohol löslich ist.

A. Lifsauer (5) hat über die Methode, die Filtrations- und Absorptionsfähigkeit der verschiedenen Bodenarten zu bestimmen;

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 894 (Corresp.). — (2) Ber. 1877, 887; Zeitschr. anal. Chem. 1878, 509 (Corresp.). — (3) Vgl. die JB. f. 1872, 920 angeführte Abhandlung. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 880 (Corresp.); vgl. JB. f. 1877, 975. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 515 (Corresp.) aus Landw. Vers.-Stat. 10, 11.

gearbeitet. Die dazu dienenden Apparate bestehen aus Cylindern mit Siebboden. Zu den Filtrationsversuchen wurde in Wasser fein zertheilte Stärke, zu den über Absorption Urin verwendet.

C. Himly (1) prüft *Mehl* auf mineralische Stoffe mittelst Chloroform. Beim Schütteln mit demselben scheidet sich ersteres unter seiner Oberfläche ab, während die schweren mineralischen Bestandtheile sich am Boden des Gefäßes ablagern. — Dasselbe Verfahren hat A. Dupré (2) für die Entdeckung von *Alum* im *Mehl* in Vorschlag gebracht.

H. Bornträger (3) versucht das *Mehl* behufs der Analyse durch Verbrennen mittelst salpeters. Ammons.

A. Gautier (4) bestimmt die *Gerbstoffe* des *Weins* auf die Weise, daß er 100 bis 200 ccm des letzteren mit 1 bis 2 g frisch gefälltem kohlen. Kupfer schüttelt, der Mischung sodann ein gleiches Volum Alkohol hinzufügt und dieselbe 12 bis 20 Stunden lang hinstellt. Die Gerbstoffe schlägt sich als unlösliche Kupferverbindung nieder, während der Weinfarbstoff (wahrscheinlich auch mit Kupfer verbunden) in Lösung bleibt. Um den Gerbstoff des Weins, das *Oenotannin*, rein zu gewinnen, entfernt man zweckmäßig zunächst die Farbstoffe mit Natronlauge (unter Vermeidung eines Ueberschusses) und nachheriger Hinzufügung von 15 Proc. Salmiak zur neutralen Mischung. Man filtrirt sodann, fällt mit Kupfercarbonat, läßt zwei Tage stehen, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, erhitzt die so behandelte Masse auf 100°, verdunstet danach das Filtrat im Vacuum, nimmt den Rückstand in Aether auf und verdunstet die Lösung über Schwefelsäure unter einer mit Kohlensäure gefüllten Glocke. Der reine Körper bildet farblose oder schwach rosenroth gefärbte Häutchen (?), schmeckt adstringirend, ist in Alkohol, Aether und Wasser löslich. Er wird aus der wässrigen Lösung durch Leim nur schwierig gefällt, durch Alkalien

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 508 (Corresp.); vgl. Hager, daselbst 509. — (2) Anal. M., 288. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 440. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 222 (Corresp.).

gebräunt, durch Eisenoxydsalze mit grüner Farbe gefüllt und werden alkalische Silberlösungen dadurch in der Wärme reducirt.

H. Hager (1) bestimmt den *Alkohol*- und *Extract*gehalt von *Weinen* durch das spec. Gewicht und hat zu dem Ende eine Tabelle für den Extractgehalt nach dem spec. Gewicht aufgestellt.

W. Stein (2) hat in der Wolle, mit oder beziehungsweise ohne Beize (Thonerde), ein Mittel erkannt zum Nachweis künstlich gefärbter *Weine*. *Fuchsin* und *Indigo* werden direct durch Eintauchen von Wollfaser in den Wein (oder Kochen damit) auf dieser niedergeschlagen und an der erzeugten Färbung erkannt. Setzt man Alaunlösung zu, kocht sodann den Wein mit der Wolle auf und läßt etwa eine Stunde hindurch stehen, so haben sich die Farbstoffe: *Rothholz*, *Cochenille* und *Blauholz* auf der Wolle abgeschieden. Wäscht man diese nun aus und übergießt mit schwefliger Säure, so erkennt man Rothholz an der Entfärbung zu Gelb, während Cochenille dadurch nur einen gelblichen Ton erhält; Blauholz erkennt man dagegen durch Kalkwasser, wodurch die imprägnirte Wolle graublau bis blau wird. — Andere Farbstoffe findet man danach auf die Weise, daß man einen Tropfen Wein bei 100° auf weißem dünnem Carton trocknet und ihn sodann in eine Lösung von essigs. Thonerde bringt. Geht dabei die Farbe von Blauroth oder Violett in Blau über, so hat man es mit dem Farbstoff der *Malven* oder *Ligusterbeeren* zu thun, ist die Farbe des eingetrockneten Tropfens nach dem Liegen in der Thonerdelösung nur roth mit blauem Ton, so sind andere fremde Farbstoffe (*Kirschen*, *Heidelbeeren*, *Hollunderbeeren*) vorhanden. Der Weinfarbstoff wird durch dies Verfahren schmutzig rosa gefärbt, bei Burgunder mit einem bräunlichen, bei Elbwein und anderen Rothweinen mit schwach bläulichem Tone.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 502 (Corresp.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 111 (Corresp.).



F. A. Flückiger (1) erkennt *Fuchsia*, namentlich im *Wein* und *Himbeersaft*, durch Chlorwasser oder Brom. Jenes giebt in sehr verdünnter Lösung damit eine tief dunkle Färbung und Brom bewirkt anfangs eine Violettfärbung, später Abscheidung violetter Flocken. Der Farbstoff des Weins sowie der Himbeeren wird durch diese Reagentien sogleich zerstört.

C. Neubauer und E. Borgmann (2) haben die Reichardt'sche (3) Prüfung von *Wein* auf *Glycerin* nur bedingungsweise zulässig gefunden. Das nach Letzterem abgechiedene Glycerin ist mit stickstoffhaltigen Substanzen verunreinigt; es können indeß mit 1 bis 3 Proc. Glycerin verfälschte Weine hierdurch nachgewiesen werden. Eine Verfälschung mit letzterem sicher zu erkennen wird übrigens dadurch erschwert, daß bis jetzt ein Maximalgehalt des Weines an demselben nicht aufgestellt werden kann.

B. Haas (4) beschreibt eine neue *Mostwage*, welche W. Pillitz (5) als Sein (6) Product anspricht.

E. Ludwig (7) beschreibt eine Methode zum Nachweis des *Quecksilbers* in *thierischen Substanzen*. Die Abscheidung des Metalls wird aus der mit Salzsäure angesäuerten (Harn), beziehungsweise mit Salzsäure und chlors. Kali behandelten (feste Organe) Masse durch Zinkstaub bewirkt mittelst Umrühren und Hinstellen. Nachdem sich darauf das Amalgam abgesetzt hat, wird es getrocknet und sodann, da es organische Substanzen einschließt, in einem Verbrennungsrohr, das zu einer Capillare ausgezogen ist, derart erhitzt, daß die entweichenden Quecksilberdämpfe über glühendes Kupferoxyd streichen. Die Capillare, in welchem sich das verdichtete Quecksilber befindet und welche an beiden Seiten sich zu einer Kugel erweitert, wird darauf mit der Kugel nach dem Verbrennungsrohr hin abgeschnitten und nachdem man in diese etwas Jod geschüttet,

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 108 (Corresp.). — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 442. — (3) JB. f. 1877, 1201. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 422. — (5) Dasselbst, 428. — (6) JB. f. 1876, 1042. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 895 (Corresp.).

am anderen Kugelende mit einem Aspirator verbunden. Man erwärmt sodann das Jod, setzt den Aspirator in Thätigkeit und erhält auf diese Weise bei der kleinsten Menge vorhandenen Jods die charakteristischen rothen Krystalle von Quecksilberjodid. — Hierzu macht P. Fürbringer (1) kritische Bemerkungen, wonach Er statt des Zinkstaubes Messingwolle empfiehlt, welche in die auf 60 bis 80° erwärmte angesäuerte Masse eingetragen und 5 bis 10 Minuten lang mit derselben in Berührung gelassen werden soll. Das Amalgam wäscht man darauf anfänglich mit Wasser, sodann mit Alkohol und Aether, trocknet es und schiebt es endlich in ein Stück an der einen Seite zu einer einfachen offenen Capillare ausgezogenen Verbrennungsrohrs, welches sodann auf der anderen Seite gleichfalls zur offenen Capillare ausgezogen wird. Die Gesamtlänge des spindelförmigen Rohrs beträgt etwa 15 cm und der mittlere weitere Theil hat 4 cm Länge sowie 0,6 bis 0,8 cm inneren Durchmesser. Indem man nun das Amalgam im Rohr erhitzt, erhält man in der Capillare Quecksilberringe, welche durch Erwärmen mit wenig Jod in das charakteristische Jodid übergehen. Schleimige und eiterige Niederschläge im *Harn* erheischen vorhergehende Filtration des letzteren, dagegen verhindern weder Glucose noch Eiweiss die Abscheidung.

F. Selmi (2) beschrieb die bei toxicologischen Untersuchungen schon früher von Ihm (3) beobachtete *phosphorhaltige Substanz* etwas genauer. Sie findet sich namentlich in Eingeweiden, die in Alkohol aufbewahrt wurden. Sie ist in Schwefelkohlenstoff und Aether löslich, wird durch Silbernitrat braun gefällt und ist leicht flüchtig. Eine ähnliche Substanz entsteht bei langsamer Fäulniss von Eiweiss oder Eidotter.

J. Munk (4) bestimmt das gleichzeitig neben Chlornatrium im *Speichel* vorkommende *Rhodannatrium* durch Fällen des alkoholischen Auszugs mit Silberlösung, Glühen des Niederschlags

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 526 (Corresp.); Pharm. J. Trans. [3] 9, 26. — (2) Ber. 1878, 1691 (Corresp.). — (3) JB. f. 1876, 982. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 119 (Corresp.).

mit Soda und Salpeter und Fällern der erhaltenen Schwefelsäure. Statt des alkoholischen Auszugs läßt sich auch das Filtrat vom Essigsäureniederschlag des Speichels verwenden. Ist der Speichel ausnahmsweise sauer, so muß er vor der Operation mit Soda neutralisirt werden.

T. Redwood (1) hat zur Bestimmung des *Schmelzpunktes der Fette* einen Apparat vorgerichtet, bestehend in einem kleinen Becherglase mit wenig Quecksilber, auf welchem ein erstarrter Tropfen des zu untersuchenden Fettes sitzt. Das kleine wird in ein größeres Becherglas mit Wasser gesetzt, welches im Wasserbade erwärmt werden kann. Der Schmelzpunkt wird daran erkannt, daß das Fett in die Vertiefung, welche man durch ein demselben genähertes Thermometer im Quecksilber erzeugt hat, fließt.

M. Siewert (2) empfiehlt für die *Fetteextraktion* statt des gebräuchlichen Aethers Schwefelkohlenstoff (Destillation im Wasserstoffstrom) zu verwenden, da beim späteren Eintrocknen eines ätherischen Extractes Verdunstung von Fettsubstanz stattfindet.

Nach den Untersuchungen von H. Ritthausen und H. Settegast (3) läßt sich der *Stickstoffgehalt* pflanzlicher *Eiweißkörper* nur nach der Dumas'schen Methode und keineswegs durch Verbrennung mit Natronkalk bestimmen, da diese eine unvollständige ist.

J. Lehmann (4) läßt zur Bestimmung des *Fett- und Caseingehalts der Milch* diese auf Thonplatten austrocknen, die auf ein Glasgefäß gesetzt, welches wenig concentrirte Schwefelsäure enthält und mit diesem leer und aufgefüllt gewogen werden. Der nach Verlauf von 2 Stunden auf der Platte hinterbleibende Rückstand wird mittelst eines Hornspatels abgenommen und bei 105° getrocknet. Aus dem so gewonnenen Gemenge von Casein und Fett zieht man letzteres auf einem

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 510 (Corresp.). — (2) Landw. Vers.-Stat. 23, 317. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 501 (Corresp.). — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 888 (Corresp.).

Filter durch Aether (anfangs mittelst Aufgießen, sodann Pulvern des Rückstandes und Zerreiben mit dem Lösungsmittel) aus. Das zurückbleibende Casein wägt man nach dem Trocknen, verascht es sodann und bringt die erhaltene Asche in Abrechnung.

F. Selmi (1) fand in der gemeinschaftlichen Anwendung von wolframs. Natron und alkoholischem Ammoniak vor mehreren anderen Reagentien (Zinksulfat, Bleiacetat, Gerbsäure) ein sicheres Mittel, um *Blutflecke* in gefärbten Stoffen zu erkennen. Zu dem Ende zieht man zunächst die Flecke mit Wasser aus, fällt darauf diese Lösung nach Sonnenschein (2) mit wolframs. Natrium und Essigsäure, behandelt den abgetropften Niederschlag mit alkoholischem Ammoniak (1 Vol. concentrirtem Ammoniak und 8 Vol. absolutem Alkohol), läßt einige Stunden digeriren, verdampft das Filtrat und fügt dem trockenen Rückstand einen Tropfen Essigsäure sowie Chlornatriumlösung hinzu. Man erhält auf diese Weise stets sicher *Hämin*-krystalle.

Die Abhandlung von F. W. Pavy (3) über die Bestimmung des *Zuckers* im *Blut* ist auch anderen Orts (4) im Druck erschienen.

Dragendorff (5) schüttelt zur Prüfung des *Harns* auf *Carbonsäure* diesen zunächst mit Petroleumäther, worin letztere übergeht, welche sodann durch die gebräuchlichen Reagentien (Eisenchlorid, Bromwasser, Chlorkalk und Ammoniak, Quecksilberoxydnitrat mit etwas salpetriger Säure) erkannt werden kann.

E. Reichardt (6) warnt vor der directen Bestimmung des *Chloroforms* im *Harn* mittelst Fehling'scher Lösung, weil nach Chloroformwirkung häufig Zucker im Harn auftritt. Es ist daher nöthig, zunächst ersteres durch Destillation abzuscheiden.

(1) Monit. scientif. [3] 8, 1015. — (2) JB. f. 1873, 980. — (3) JB. f. 1877, 1093. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 8, 28. — (5) Arch. Pharm. [3] 11, 298. — (6) Arch. Pharm. [3] 11, 252.

H. Senator (1) schüttelt zur Bestimmung des *Indicans* im *Harn* (2) den mit der gleichen Menge rauchender Salzsäure gemischten letzteren, nach Hinzufügung einer concentrirten Chlorkalklösung, mit Chloroform. Dieser färbt sich bei Gegenwart von Indican dadurch tief blau und läßt sich durch Verdunsten der Lösung letzteres abscheiden.

Th. Weyl (3) hat eine sehr empfindliche Reaction auf *Kreatinin* angegeben, darin bestehend, daß man eine Lösung desselben mit einer sehr dünnen wässerigen Lösung von Nitroprussidnatrium versetzt und sodann wenig verdünnte Natronlauge hinzugiebt, worauf die Masse eine schön rubinrothe Farbe annimmt. Die Färbung hält sich nur kurze Zeit; Ammoniak und kohlen. Ammon darf für Natron nicht substituirt werden; durch Anwesenheit von Zucker und Eiweiß wird sie nicht beeinträchtigt, weshalb sie auch für *Harnuntersuchungen* anwendbar ist. Die Reaction zeigt noch 0,287 Prom. reines Kreatinin beziehungsweise 0,66 Prom. Kreatinin im *Harn* an. *Kreatin* zeigt die Reaction nicht; da aber dieses durch verdünnte Schwefelsäure in Kreatinin umgewandelt werden kann, so läßt sie sich auch zur Erkennung des ersteren benutzen.

C. Tanret (4) benutzt zum Nachweis des *Albumins* im *Urin* eine Lösung von 3,32 g Jodkalium, 1,35 g Quecksilberchlorid, 20 ccm Essigsäure und Wasser bis 60 ccm Flüssigkeit. Uebrigens geben auch *Harnsäure*, *Alkalotide* und *Mucin* Niederschläge mit diesem Reagens. Bei Gegenwart von *Harnsäure* muß man daher den *Urin* verdünnen; die Alkaloidfällung löst sich durch Alkoholzusatz, der Mucinniederschlag entsteht erst allmählich.

Nach R. Uitymann (5) versetzt man zum Nachweis von *Gallenfarbstoffen* im *Harn* denselben zu 10 ccm mit 3 bis 4 ccm Kalilauge (1 : 3) und säuert sodann mit Salzsäure an. Bei

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 126 (Corresp.). — (2) JB. f. 1877, 1898. — (3) Ber. 1878, 2175. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 525 (Corresp.). — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 528 (Corresp.).

Gegenwart von Gallenfarbstoff erscheint die Mischung smaragdgrün.

---

Apparate.

H. Wild (1) beschreibt ein *Controlbarometer*.

F. C. G. Müller (2) empfiehlt ein neues signalisirendes und selbstregistrirendes *Gefäßbarometer*.

W. C. Röntgen (3) berichtet über ein *Aneroidbarometer* mit Spiegelablesung.

J. B. Jordan (4) hat ein *Glycerinbarometer* construiert.

E. Gerland (5) hat ein von Breithaupt construiertes neues *Kathetometer* beschrieben.

Raulin (6) beschreibt einen *Wärmeregulator* für Trockenapparate in Laboratorien.

O. Naumann (7) hat einen selbstthätigen *Thermoregulator* construiert.

F. Neesen (8) beschreibt eine Modification der Geißler'schen Quecksilberluftpumpe.

v. Feilitzsch (9) hat eine hydrodynamische *Luftpumpe* construiert.

F. Mohr (10) empfiehlt, den Stoff zu den *Urmalsen* aus *Kohlenkalk* (sogenanntem *schwarzen Marmor*), sowie zu den *Urgewichten* aus kieselsäurereichem Glase zu nehmen [statt aus Bergkrystall (11)].

J. Emerson-Reynolds (12) hat einen *Melsapparat* für das Laboratorium-*Spectroskop* beschrieben.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 25, 121. — (2) Ann. Phys. [2] 4, 296. — (3) Ann. Phys. [2] 4, 306. — (4) Dingl. pol. J. 227, 507. — (5) Ann. Phys. [2] 4, 299. — (6) Dingl. pol. J. 227, 268. — (7) Dingl. pol. J. 228, 276. — (8) Ann. Phys. [2] 4, 608. — (9) Dingl. pol. J. 228, 889. — (10) Ann. Chem. 124, 49. — (11) Vgl. Stern, JB. f. 1874, 1068. — (12) Phil. Mag. [5] 4, 106; Chem. News 37, 115.

P. Casamajor (1) berichtet über einen *Löthrohrblasebalg*, wozu W. A. Ross (2) eine Bemerkung macht.

Zur Darstellung aschefreier *Filter* zieht P. T. Austen (3) das Papier mit einem Gemenge von (2 Thl.) Chlorwasserstoff und (1 Thl.) Fluorwasserstoffsäure aus. — Derselbe empfiehlt *Infusorienerde* zum Trocknen.

C. J. Woodward (4) beschreibt eine bewegliche Spitze für die *Spritzflasche*.

F. Stolba (5) empfiehlt die Verwendung der Glaswolle zum *Filtriren* und beschreibt dazu einen Apparat, in welchem man zugleich die betreffenden Niederschläge trocknen und wägen kann.

R. Muenke (6) empfiehlt *Bürettenträger* neuerer Construction, sowie (7) *Klemmen* mit paralleler Führung und *Gebälglampen*.

H. Bunte (8) beschreibt eine *Bürette* zur Untersuchung von *Gasgemengen*, an welcher E. Büchner (9) eine Verbesserung anbringt.

M. Süß (10) beschreibt einen Aufsatz für *Exsiccatoren*, der gestattet, daß die durch heiße Gegenstände im Innern erwärmte Luft entweichen kann und durch trockene ersetzt wird:

E. Hoffmann (11) hat einen *Infundirapparat* mit constantem Niveau und Petroleumheizung beschrieben.

C. Reischauer (12) empfiehlt ein verbessertes U förmiges Rohr zum Trocknen der *Gase*.

F. Hurter (13) empfiehlt ein *Anemometer* für den Laboratoriumsgebrauch, welches die Geschwindigkeit des *Gasstroms* fortwährend anzeigt.

- (1) Chem. News 33, 201; 33, 100. — (2) Dasselbst 33, 45. — (3) Chem. News 33, 146. — (4) Chem. News 33, 22. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 79 (Corresp.). — (6) Dingl. pol. J. 229, 364. — (7) Dasselbst 229, 36. — (8) Dingl. pol. J. 229, 167. — (9) Dasselbst 229, 44. — (10) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 319. — (11) Arch. Pharm. [3] 12, 48; Dingl. pol. J. 229, 348. — (12) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 472 (Corresp.). — (13) Dingl. pol. J. 229, 160.

G. Gore (1) construirte ein System von U förmigen, mit einander verschmolzenen Röhren für die *Absorption* von *Gasen*.

F. Schwachhöfer (2) hat einen zweckmäßigen Apparat zur Bestimmung der *Luftfeuchtigkeit* für forstwirthschaftlich-meteorologische Versuche beschrieben.

W. v. Miller (3) beschreibt einen neuen Apparat zur indirecten Bestimmung der *Kohlensäure*.

H. H. B. Shepherd (4) hat dem Will-Varrentrapp'schen Apparat für die *Stickstoffbestimmung* eine neue Form gegeben.

L. Laurent (5) beschreibt ein neues *Saccharometer*, welches statt der Herbeiführung gleicher Färbung diejenige der gleichen Helligkeit beider Hälften des Gesichtsfeldes bezweckt.

Heuser (6) hat ein *Lactoskop* beschrieben.

v. Zahn (7) construirte ein *Spectrophotometer*.

(1) Dingl. pol. J. 230, 184. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 70, 927. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 76. — (4) Chem. News 39, 251. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 190 (Corresp.). — (6) Dingl. pol. J. 1877, 285, 288; Zeitschr. anal. Chem. 1878, 240 (Corresp.). — (7) Leipz. naturf. Ges. Ber. 1878, 1.





# Technische Chemie.

---

Allgemeines; Metalle, Legirungen.

Von F. A. Walker (1) ist ein Bericht über die Urtheile der technischen Commission bezüglich der auf der internationalen *Ausstellung in Philadelphia* erschienenen Präparate in Druck gegeben.

H. Grüneberg (2) berichtet in der unten gegebenen Quelle über den *chemischen Theil* der *Pariser Ausstellung* vom Jahre 1878; auch von Jossinet findet sich ebendasselbe ein specialerer Bericht über denselben Gegenstand.

Eine umfassende Schilderung der am Unterharz üblichen *Hüttenprocesses* geben Wimmer und Bräuning (3).

C. Hartmann (4) bespricht die zwischen der äußeren Erscheinung und inneren Eigenschaften des *Roh Eisens* bestehenden Beziehungen.

M. du Puy (5) bespricht in längerer Abhandlung die bisherigen Bemühungen zur *directen Darstellung von Eisen* aus seinen Erzen mit Umgehung der Gufseisenerzeugung und theilt Seine eigenen Erfahrungen über diesen Gegenstand mit.

(1) Philadelphia, 1878. — (2) Chem. Ind. 1878, 295 u. 297. — (3) Dingl. pol. J. 328, 142. — (4) Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1878, 89. — (5) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1878, 68.

Auch J. v. Ehrenwerth (1) bespricht unter besonderer Berücksichtigung des Siemens'schen (2) Verfahrens denselben Gegenstand.

In der unten gegebenen Quelle ist das neuerdings von Blair (3) befolgte Verfahren zur Herstellung von *Eisenschwamm* des Nähern beschrieben. Es wird bei demselben die Beobachtung benutzt, wonach die Reductionszeit der Erze durch einen Zusatz von etwa nur 5 Proc. gelöschten Kalkes ganz erheblich gekürzt wird und 6 Stunden nicht überschreitet. Waren die verwendeten Erze rein und reich, so ist der gebildete Schwamm direct zu Stahlwerkzeugen zu verarbeiten. Den Schwamm von armen Erzen dagegen verarbeitet man zweckmälsig nach dem Siemens-Martin-Process (2) weiter.

Tholander (4) findet durch Seine Arbeit über die Reduction der *Eisenerze*, dafs gerösteter *Magnetisenstein* leichter als ungerösteter sich reduciren läfst, wogegen *Hämatit* sich umgekehrt verhält. Es ist dies begründet in der Eigenschaft des Eisenoxyds, bei sehr hoher Temperatur Sauerstoff abzugeben und ein Oxydul zu bilden, welches sich nachher schwieriger als das Oxyd zu Eisen reducirt. Es kann aber auch das Magneteseisen, wenn beim Rösten zu hoch erhitzt, in dieses schwieriger reducirbare Oxydul übergehen.

W. Davis (5) macht technische Mittheilungen über die Verschmelzung kieselhaltiger *Eisenerze*. Er findet, dafs das aus solchen Erzen resultirende Eisen namentlich dann besonders siliciumreich ist, wenn die Kieselsäure der Erze nicht an die Gangart, sondern an das Eisen selbst gebunden ist.

A. Martens (6) empfiehlt die mikroskopische Untersuchung des *Eisens* für den praktischen Gießereibetrieb, entweder an frischer Bruchfläche oder an geätzten Schläfen.

P. v. Tunner (7) macht Mittheilungen über den *Hamoir-process*. Es besteht derselbe darin, dafs man das aus dem Hoch-

(1) Chem. Centr. 1878, 105. — (2) JB. f. 1877, 1109. — (3) Dingl. pol. J. 222, 458. — (4) Chem. Centr. 1878, 200. — (5) Dingl. pol. J. 227, 586. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1878, 512 (Corresp.). — (7) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1878, 67.

ofen kommende flüssige *Roh Eisen* mit erhitzter Luft durchbläst und das Product dann dem rotirenden Puddelofen übergiebt.

C. G. Müller (1) kommt auf Grund Seiner *Untersuchungen über den Bessemerprocess* zu dem Schluss, daß die Abscheidung von Kohlenstoff, Silicium und Mangan durch diesen Process nicht, wie man allgemein wohl glaube, auf eine directe Verbrennung desselben zurückkomme, sondern auf eine indirecte, die sich zwischen den im Eisen gelöst enthaltenen Verbindungen der Metalloide und den gleichfalls gelösten Eisenoxyden vollziehe. Der stattfindende Umsetzungsprocess hänge dann von der herrschenden Temperatur sowohl, wie auch von den relativen Mengenverhältnissen der vorhandenen Oxyde und Metalloide ab. Aus Seinen Analysen geht hervor, daß die in der Bessemerretorte herrschende Anfangstemperatur zur Verbrennung des Kohlenstoffs nicht genüge, welcher dagegen, wenn nach den ersten drei Minuten in Folge der Verbrennung des Siliciums die Temperatur gestiegen ist, dann ebenfalls rasch verbrennt, unter Entwicklung der charakteristisch blauen Kohlenoxydflamme, deren Auftreten sogleich die Beendigung der ersten Periode des Processes indicirt. Ist kein Mangan zugegen, so sinkt von hierab die Temperatur. Etwa vorhandenes Mangan scheidet sich aus als Oxyduloxyd und geht nicht in die Schlacke über (2). Die dritte Periode erreicht der Process, wenn der Kohlenstoff auf 0,02 Proc. heruntergebrannt ist; es beginnt dann von Neuem wieder die Verbrennung des Siliciums. Die Reaction innerhalb der Retorte wird eine weniger stürmische und die Flamme kleiner. Die in diesem Stadium reichlich gebildete Kieselsäure verbindet sich mit dem gleichzeitig entstehenden Eisenoxydul zur bekannten braunen Schlacke, während dieselbe in der vorhergehenden Periode hauptsächlich aus saurem Mangansilicat bestand. Wird nun in das sehr sauerstoffreiche Metallbed Schmiedeeisen eingetragen, so tritt in Folge der damit verbin-

(1) Ber. 1878, 586. — (2) Eine gleichzeitige Verbrennung des Siliciums findet in dieser Periode nicht statt.

denen Temperaturerniedrigung eine lebhafte Siliciumverbrennung ein. Diese Erscheinungen führen zu der Annahme, daß das Verbindungsbestreben des *Siliciums* zu dem Sauerstoff des *Eisens* bei der höchsten Temperatur der Bessemerretorte ein geringeres ist als bei niedererer Temperatur.

Konink und Ghilain (1) beschreiben ein Verfahren zur Ermittlung des im *Bessemerstahl* enthaltenen *Siliciums*, welches als Metall sowohl wie auch als Kieselsäure in Form von Schlacke darin auftritt. Hieran schlossen sich einige Bemerkungen von Résimont über den Einfluß des Kohlenstoff vertretenden *Siliciums* auf die Eigenschaft des Stahles. Er erwähnt zum Schluß interessante, mit den Müller'schen (2) Untersuchungsergebnissen übereinstimmenden Erfahrungen Philippart's bezüglich des Oxydationsverlaufes in Convertern. Man hat danach in einem französischen Stahlwerk gefunden, daß im Anfang des Bessemerprocesses hauptsächlich das *Silicium* sich oxydirt, während der Kohlenstoff erst nach Entfernung des *Siliciums* zu verbrennen beginnt. Das Mangan dagegen brennt während der ganzen Oxydationsdauer nahezu gleichmäßig. Die in Diagrammen dargestellten Resultate der einzelnen Operationen zeigten je nach den verwandten Roheisensorten erhebliche Verschiedenheiten unter sich, aus denen hervorgeht, daß die Reihenfolge und Stärke der chemischen Reaction innerhalb des Converters wesentlich durch die herrschende Temperatur bestimmt wird. Es zeigte sich, daß *Silicium* und Mangan das Bad in Folge der Schlackenbildung erhitzen, wogegen die durch Kohlenstoffverbrennung erzeugte Wärme verloren geht, da das gebildete Kohlenoxyd entweicht. Philippart glaubt, daß die von ihm beobachteten Thatsachen ein Mittel darbieten, um in Convertern mit *Silicium* ohne Blasen Stahl zu erzeugen. Es ist dasselbe in der That zu *Terre noire* zur Darstellung gegossener Panzerplatten vorgeschlagen worden.

(1) *Revue universelle* 1877, 340. — (2) Siehe die vorhergehende Seite.

S. Kern(1) entnahm, um über die Gegenwart von Sauerstoff im *Bessemermetall* ein Urtheil zu gewinnen, der Bessemerretorte unmittelbar vor der Zufügung des Schmiedeeisens etwa 1000 g des flüssigen Metalls, von denen Er die eine Hälfte erkalten, die andere während des Erkaltes aushämmern liess. Die erstere ergab in Proben 0,185 und 0,171 Proc. Sauerstoff, die letztere bezüglich 0,165 und 0,162 Proc. Sauerstoff. Selbstverständlich hängt die Qualität des Eisens von der Einwirkungs-dauer des Gebläses sowohl, wie auch von dem Kohlenstoffgehalt des Metalles ab.

In einer Abhandlung über die Abscheidung des *Phosphors* aus dem *Eisen* bespricht P. v. Tunner(2) die von Siemens und Bell(3) in dieser Richtung angestellten Versuche. Er erwähnt, dass das von Siemens in einem rotirenden Ofen erzielte Product nach wiederholtem Ausrollen und Zusammenschmieden in der Qualität die des schwedischen Eisens erreicht, obwohl die Erze, aus denen es gewonnen worden, nicht von vorzüglicher Qualität sind. — Bell sucht den Phosphor durch Schmelzen des Eisens in einem Bad von Oxyden zu entfernen. Die in verschiedenen Stadien dieses Processes mit den betreffenden Producten angestellten Analysen haben ergeben, dass im Anfang desselben erhebliche Quantitäten Phosphor dem Eisen entzogen werden, die jedoch gegen Ende, wenn die Temperatur wieder steigt, zum Theil wieder vom Eisen aufgenommen werden; doch gelang es, einem Eisen von 3,687 Proc. Kohlenstoff und 1,351 Proc. Phosphor 91 Proc. des letzteren zu entziehen, während nur 11 Proc. des Kohlenstoffgehalts sich mit ausschieden. Das erzielte Eisen besaß die Eigenschaft eines bestrahlirten Productes.

Zur Reinigung des *Gusseisens* von *Phosphor* empfiehlt W. Baker (4), dasselbe in geschmolzenem Zustande vor der Decarbonisirung mit Kohlensäuregas zu behandeln.

(1) Chem. News 37, 48. — (2) Chem. Centr. 1878, 24. — (3) Vgl. die JB. f. 1877, 1109 angeführte Abhandlung. — (4) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 168.

J. L. Lowthian Bell (1) hat ein durch Patent geschütztes Verfahren zur Entfernung des *Phosphors* aus dem *Eisen* ausgebildet.

H. Wødding (2) theilt mit, daß es ihm und Snelus gelungen sei, die *Entphosphorung* des *Eisens* in der Bessemerbirne durch Kalk auszuführen.

A. v. Kerpely (3) kommt in einer Abhandlung über das Verhalten *phosphorhaltigen Eisens* beim *Puddeln* zu dem Schluss, daß, wie dies auch Bell (siehe oben) schon beobachtet, zur Entfernung des Phosphors beim Frischen eine niedere Temperatur die günstigste ist.

S. Kern (4) zeigt an einem 44 Zoll langen Eisenstück, wie der Gehalt von *Phosphor* und *Schwefel* an verschiedenen Stellen desselben variiert.

Wir verweisen hier auf eine größere Untersuchung J. L. Bell's (5) über die Ausscheidung von *Kohlenstoff*, *Silicium*, *Schwefel* und *Phosphor* im Bessemer-Converter. Dieselbe läßt einen Auszug der vielen darin mitgetheilten Einzelheiten wegen nicht wohl zu.

A. Ledebur (6) erörtert in einer ausführlichen Untersuchung über das Gußeisen die merkwürdige Thatsache der Vermehrung des *Silicium*gehaltes geschmolzenen *Eisens* beim Stehen an der Luft. Er meint, daß das Silicium in Verbindung mit einem anderen Körper den Wandungen des Schmelzofens vom flüssigen Eisen entzogen würde. Erfolgt nun der Guß, so soll diese Siliciumverbindung gasförmig entweichen können, während dieselbe beim ruhigen Erkalten der Masse zurückgehalten wird. Dieselbe soll nun nach den betreffenden Versuchen nichts anderes als *Schwefelsilicium* sein. Bestiglich anderweiter Ausführungen der sehr interessanten Abhandlung möge auf das Original selbst verwiesen sein.

(1) Ber. 1878, 524. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1878, 207. — (3) Chem. Centr. 1878, 352. — (4) Chem. News 38, 145. — (5) Dingl. pol. J. 328, 184; Vgl. JB. f. 1877, 1109. — (6) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1878, 321.

P. Jordan (1) hat beobachtet, daß bei der Herstellung von *Manganeisen* eine reichliche Menge von Mangan im Hochofen sich verflüchtigt und erklärt durch die hierzu erforderliche Verdampfungswärme den bei dieser Fabrikation im Hochofen auftretenden bedeutenden Wärmeverlust.

E. W. L. Biermann (2) bespricht die Darstellung der *Manganlegierungen* und insbesondere die der *Manganbronze*.

A. C. Stöckmann (3) richtet nach einem ihm patentirten Verfahren zur Fabrikation von *Ferromangan* den Kalkzusatz zur Ofencharge so ein, daß die Sauerstoffmenge von Magnesiakalk und Thonerde zusammengenommen die der Kieselsäure übertrifft.

W. M. Williams (4) sucht in einer Abhandlung zur Theorie der *Stahlbildung* die Eigenschaften des Stahls, die er bei verschiedenen Temperaturgraden, Behandlungsweisen u. s. w. zeigt, als das Resultat eines mechanischen Gemenges von chemisch-reinem Eisen mit einer nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzten chemischen Verbindung von Kohlenstoff und Eisen darzustellen.

W. Metcalf (5) veröffentlicht eine Reihe von Erfahrungen über das Härten von *Stahl*.

Ueber die Festigkeit und Dehnbarkeit von *Eisen- und Stahlplatten* bei verschiedenen Temperaturen sind von Ch. Huston (6) Versuche angestellt worden. Dieselben ergaben für alle von ihm untersuchten Eisenproben eine Zunahme der absoluten Festigkeit bis 300° und weiteres Steigen derselben bis selbst 500° beim Holzkohleneisen, während beim Siemens- und Tiegelstahl dieselbe gegen 500° hin abnahmen. Die Ductilität der Proben nahm mit steigender Temperatur im Allgemeinen ab und zwar um so mehr, je kohlenstoffreicher die Probe war.

Boussingault (7) behandelt in einer Abhandlung die

(1) Compt. rend. 66, 1874. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1878, 184; Chem. Centr. 1878, 592. — (3) Ber. 1878, 1470. — (4) Dingl. pol. J. 228, 548; Chem. Centr. 1878, 590. — (5) Dingl. pol. J. 228, 92. — (6) Dingl. pol. J. 227, 502. — (7) Compt. rend. 66, 1808.

Geschichte des *Chromstahls* und zeigt zugleich, daß das Chrom mit reinem Eisen ohne Kohle keinen Stahl zu erzeugen vermag.

P. v. Tunner (1) bespricht in eingehender Weise die Darstellung des *schmiedbaren Gusses*.

J. v. Schütz (2) bringt eine sehr umfassende Abhandlung über den neuerdings immer größere Bedeutung gewinnenden *Hartguß*.

G. und F. Niedringhaus (3) haben das bisher übliche Verfahren zum Emailiren von *Eisenblechwaaren* dahin abgeändert, daß Sie das mit Säure gereinigte Metall nur mit Wasser, nicht mit einem Alkali waschen und dann ein stark säurehaltiges Emailgemisch auftragen. Es soll sich dann das Eisen auf Kosten dieser Säure oxydiren und das so gebildete Oxyd durch Verschmelzung mit dem Email eine innigere Verbindung als bisher erzielen lassen; endlich werden die emailirten noch heißen Gefäße durch eine sehr langsame Abkühlung vor dem hier sehr leicht eintretenden Abspringen des Emails geschützt.

C. B. Wood (4) erörtert in einer längeren Abhandlung die verschiedenen Verwendungsweisen der *Schlackenwolle* (5), die insbesondere zur Herstellung von *Schlackensteinen* in großer Menge Anwendung finden.

Ueber die Eigenschaften einer Reihe von *Eisenlegirungen* sind von G. H. Billings (6) experimentale Untersuchungen angestellt worden, deren Ergebnisse in der unten stehenden Quelle (7) sich finden.

Eine umfassende Arbeit über *Nickelgewinnung* liegt von Badoureaux (8) vor. Es gestattet dieselbe keinen kurzen Auszug, doch möge hier noch erwähnt sein, daß unter anderem auch die Verarbeitung des sehr wichtigen und in großen Mengen vorkommenden Neu-Kaledonischen Nickelerzes, des *Garnie-*

(1) Chem. Centr. 1878, 158. — (2) Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1878, 171. — (3) Deutsche Industriezeitung 1878, 256. — (4) Bulletin de la Société d'encouragement 1878, 58. — (5) JB. f. 1876, 1119. — (6) Dingl. pol. J. 333, 427. — (7) Ber. 1878, 1467. — (8) Monit. scientif. [3] 8, 184; im Ausz. Berg- u. hüttenm. Zeit. 1878, 185 Note.



rüts, ein schwefel- und arsenfreies *Nickelenit*, ausführlich besprochen wird.

R. Lake (1) versetzt das pulverisirte Neu-Kaledonische *Nickelerz* mit den üblichen Flufsmitteln und seinem gleichen Gewicht Kohlenstaub, formt die Mischung mit Hülfe von Petroleum in kleine Kugeln und schmilzt sie zum Zweck der Abscheidung des Nickels entweder in Tiegelu oder auch im Hochofen nieder. — Auch H. Parkes (2) hat ein Verfahren zur Gewinnung des Nickels aus dem *Garnierit* ausgebildet; ebenso Johnson (3).

Ueber das *Verschmelzen nickelhaltigen Magnetkieses* zu Kragerö macht F. R. Bode (4) Mittheilung.

E. Gard (5) hat eine Reihe von im Handel vorkommenden *Gufsmickel*proben untersucht und in einzelnen 0,58 bis 1,9 Proc. Kohlenstoff und 0,125 bis 0,3 Proc. Silicium, aufer Eisen, Kobalt und Schwefel darin gefunden.

J. Unwin (6) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer für galvanische Vernickelungen geeigneten *Nickelaluminiumauflösung*.

Das kohlenstoffhaltige *Nickel* ist nach den Beobachtungen Boussingault's (7) im Gegensatz zum Stahl weich und nicht härtbar; ferner zeigte Stahl, dem 5, 10 und 15 Proc. Nickel zugefügt waren, in seinen physikalischen Eigenschaften sich nicht verbessert, er schien dagegen schneller zu rosten, als gewöhnlicher Stahl.

Ueber die *Aluminiumdarstellung* zu Salindres findet sich ein kurzer Bericht in unten angegebener Quelle (8).

F. Schultze (9) bringt in der unten gegebenen Quelle eine in praktischer Hinsicht werthvolle Arbeit über die Legirungen des *Aluminiums*.

(1) Ber. 1877, 1760. — (2) Ber. 1878, 490. — (3) Ber. 1877, 911. — (4) Dingl. pol. J. 333, 376. — (5) Dingl. pol. J. 333, 109. — (6) Ber. 1878, 525. — (7) Chem. Ind. 1878, 180. — (8) The Engineer 42, 31. — (9) Industriezeitung 1878, 245; auch Industrieblätter 1878, 210.

Lecoq de Boisbaudran (1) untersuchte das Verhalten der Legirung von *Gallium* mit *Aluminium*; es zersetzen dieselben, wenn sie so viel Aluminium enthalten, daß ihr Schmelzpunkt nahe der Rothglühhitze liegt, schon kaltes Wasser, wobei das Gallium in Form von Kügelchen zurückbleibt. Ueberschmolzenes Gallium löst das Aluminium selbst unter 15° zu einer teigigen, an der Luft sich wenig oxydirenden Masse.

Von W. Köhler (2) liegen Mittheilungen über continuirliche *Zinkgewinnung* im Gebläseschachtofen vor.

A. Lencauchez (3) theilt die Ergebnisse Seiner Versuche über die Verdichtung der *Zinkdämpfe* im Gebläseofen mit.

Ein sehr umfassender Bericht über die *Zinkindustrie* in den Vereinigten Staaten ist von J. Beco (4) geliefert worden.

Auch F. A. Thun (5) macht ausführliche Mittheilungen über den Proceß der *Zinkgewinnung*.

Ueber das im Clausthaler Laboratorium befolgte Verfahren zur Bestimmung des *Zinks* in seinen Erzen sind von Hampe (6) Mittheilungen gemacht. Man löst danach etwa ein g der mehlfeinen, bei 100° getrockneten Substanz in Salpetersäure, dampft die Flüssigkeit stark ein, versetzt mit einem Gemisch von 30 ccm Salpetersäure und 200 ccm Wasser, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt ab, wäscht aus, löst den Niederschlag auf dem Filter mit heisser Salpetersäure, spült das Ungelöste in einen besonderen unterstehenden Kolben, concentrirt dann den Kolbeninhalt durch Einkochen, versetzt mit 300 ccm Salpetersäure, fällt wieder mit Schwefelwasserstoff und vereinigt das Filtrat hiervon mit dem zuerst erhaltenen. Man dampft nun das gesammte Filtrat in einem langhalsigen Kolben bis zur Trockniß ein, übersättigt mit reinem Ammoniak, filtrirt, wäscht aus und löst den Niederschlag auf dem Filter mit heisser, mäßig starker Salpetersäure, fällt nochmals mit überschüssigem Ammoniak, filtrirt durch

(1) Compt. rend. 36, 1240. — (2) Dingl. pol. J. 227, 384. — (3) Dingl. pol. J. 229, 267. — (4) Dingl. pol. J. 229, 466. — (5) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1877, 369 und 1878, 302. — (6) Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 25, 253 bis 267.

das nämliche Filter und wiederholt dies so oft, bis allen Zinkoxyd in das gemeinschaftliche Filtrat übergegangen ist. Nachdem dasselbe mit Essigsäure versetzt und mit Wasser auf 2 l verdünnt worden, fällt man mit Schwefelwasserstoff, läßt 12 bis 24 Stunden absitzen, filtrirt und wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, dem etwas Ammoniumacetat zugesetzt worden, aus. Das getrocknete Schwefelzink wird dann mit der Filterasche im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen.

*Ueber die chemische Wirkung von Wasser- und Salzlösungen auf Zink* hat C. Snyders (1) eine Reihe von Versuchen angestellt, die zu folgenden Resultaten führten. Es werden concentrirte Salzlösungen auch ohne Sauerstoffzutritt vom Zink unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Zinkoxyd, welches zum Theil sich abscheidet, zum Theil in Lösung geht, zersetzt. Die größte Löslichkeit zeigt das Zink in Ammoniaksalzen; sie steigt im Allgemeinen mit Concentration und Temperatur der Salzlösung. Der Zutritt von Kohlensäure und freiem Sauerstoff wird begünstigt, der von Kohlensäure verzögert sich und zwar unter Bildung von basischem Zinkcarbonat. Im Allgemeinen sind es die Chloride und das Kaliumsulfat, welche besonders leicht durch Zink zersetzt werden; weniger energisch wirken die Hydrate der Alkalien und des Baryums, sowie auch das Magnesiumsulfat. Alkalicarbonate und Natriumphosphate lösen nur bei Zutritt von Sauerstoff etwas Zink auf. Harte Brunnenwasser dagegen lösen kein Zink, selbst auch bei größerem Gehalt an Chloriden und Sulfaten.

Nach H. M. Wilson (2) soll man zur Entziehung des Kupfers aus Kiesen mittelst Chlormangan und Schwefelcalcium die gerösteten Erze mit der noch sauren Manganlauge extrahiren und die erhaltene Chlorkupferlösung auf eine genügende Menge der Schwefelcalcium enthaltenden Auslaugerrückstände von Rohsedimenten einwirken lassen. Das abgeschiedene Schwefelkupfer wird von der nebenstehenden Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen, auf

(1) Ber. 1878, 986. — (2) Chem. News 37, 65; Chem. Ind. 1878, 94.

Platten ausgebreitet, bis zur Bildung von Kupfersulfat geröstet, dieses dann gelöst und zur Krystallisation gebracht. Ist, wie beim Weldon-Proceß (1), die erhaltene Manganlauge zu dem Zweck nicht zu verwenden, so mengt man die gerösteten gemahlten Erze mit Kochsalz, röstet nochmals, zieht das gebildete Chlorkupfer mit Wasser aus und behandelt dies weiter, wie oben angegeben, mit Schwefelcalciumlösung.

S. Keith (2) bewirkt die *Fällung von Kupfer aus seinen Lösungen* mit Hilfe von Eisen in der Weise, daß Er das Eisen in eine nicht ganz gesättigte Lösung von Kupfervitriol eintaucht. Es befindet sich dieselbe in einer über 300 mm im Durchmesser und 800 mm in der Höhe messenden Thonzelle, die ihrerseits wieder in ein mit Kupferlösung gefülltes großes Oelfaß eingestellt ist. In dieser Kupferlösung befindet sich eine Kupferplatte, die außerhalb der Flüssigkeit durch einen Draht mit der Eisenplatte in Verbindung steht. Nach 36 Stunden schon ist alles Kupfer in Form eines sammetartigen Ueberzuges auf der Kupferplatte selbst niedergeschlagen und zwar mit Vermeidung des sonst beim unmittelbaren Eintauchen des Eisens in die Kupferlösung entstehenden pulverförmigen, durch basische Eisensalze verunreinigten Niederschlages.

A. Lis mann (3) hat beobachtet, daß man einen vollkommen blasenfreien *Kupferguß* erhält, wenn man nach dem Ueberpolen dem Kupfer vor dem Zähemachen geringe Quantitäten in Kupferblech eingeschlagenen amorphen Phosphor (auf 1400 kg Kupfer 1,5 kg Phosphor) zusetzt. Lis mann hält dies Verfahren auch für Herstellung von *Phosphorbronzen* (4) für sehr geeignet.

Bräuning (5) berichtet über die Scheidung von silberhaltigem *Kupfer* und die Fabrikation von *Kupfervitriol* zu Oker am Harz.

(1) JB. f. 1871, 1009. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1878, 70. —

(3) Dingl. pol. J. 227, 278. — (4) JB. f. 1876, 1077. — (5) Dingl. pol. J. 229, 48.

R. Böttger (1) überzieht *Kupferplatten* innerhalb weniger Minuten mit einer silberglänzenden, stahlharten, dünnen Schicht *Eisens* dadurch, daß er dieselben als negative Elektroden einer gleichgestalteten, als positive Elektrode dienenden Eisenplatte gegenüber in einem geeigneten Bade wirken läßt. Das Bad selbst besteht aus 100 Thl. Eisenoxydulammoniumsulfat, 50 Thl. Salmiak und 500 Thl. destillirten Wassers mit einigen Tropfen Schwefelsäure. Die geeignete Arbeitstemperatur beträgt 60 bis 80°. Zur Stromerzeugung genügen 2 bis 3 Bunsen'sche Elemente.

Für Herstellung von *Phosphorkupfer* (2) zu metallurgischen Zwecken wird in der unten gegebenen Quelle (3) empfohlen, Kupfervitriollösung bis zu gänzlicher Umwandlung in amorphes Phosphorkupfer mit Phosphor zu kochen, das erhaltene Phosphorkupfer nach dem Auswaschen und Trocknen bei der Rothglühhitze zu schmelzen, wodurch unter einem Gewichtsverlust von 10 Proc. ein grauweißer metallischer Regulus resultirt, der mit dem Hammer gepulvert werden kann. Bei noch höherer Schmelztemperatur entweicht mehr Phosphor und man erhält dann eine nach dem Abkühlen weiße, stahlharte Masse.

J. Percy (4) bespricht, veranlaßt durch das Barff'sche Verfahren (5) zum Schutz des *Eisens* durch eine in glühender Wasserdampfatmosfera gebildete Oxyduloxyschicht, das ältere in Rußland gebräuchliche ähnliche Verfahren und die gleichfalls hierauf zurückkommenden, in Japan befolgten Methoden zum Schutz des *Kupfers* durch Erzeugung einer Kupferoxydulschicht auf seiner Oberfläche; auch das Verhalten des mit einem niedern Oxyd überzogenen metallischen Bleies wird als erläuterndes Beispiel herangezogen.

Die Ergebnisse der im Auftrage der englischen Admiralität angestellten Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die Festigkeit von *Kupferlegirungen* sind in der unten gegebenen Quelle (6) mitgetheilt.

(1) Chem. Centr. 1878, 687. — (2) JB. f. 1875, 1037. — (3) The Metallurgical Review 2, 456. — (4) Monit. scientif. [3] 2, 361. — (5) JB. f. 1877, 1115. — (6) Deutsche Industriezeitung 1878, 482.

Nach der unten gegebenen Quelle (1) ist folgendes Verfahren zur *Darstellung von reinem Zinn* anzuwenden. Das namentlich im peruanischen Zinn enthaltene Wolfram, Arsen, Blei und Antimon entzieht man demselben durch Lösung des granulirten Metalls in Salzsäure, Decantiren dieser Lösung von den oft werthvollen ungelösten Substanzen und Abscheiden des Bleies mit Schwefelsäure. Aus der nun klaren Lösung wird das Zinn durch destillirtes Zink ausgefällt, welches schliesslich noch mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und dann zu Barren eingeschmolzen wird.

S. Keith (2) *gewinnt von Weißblechabfällen das Zinn* in der Weise, daß Er dieselben als positive Elektroden innerhalb einer alkalischen Flüssigkeit in den Kreis eines dynamoelektrischen Stromes einschaltet und beschreibt die hierzu verwandten Apparate.

C. Schnabel (3) hat ein Verfahren zur Gutmachung der *silberhaltigen Oxyde* aus der Entsilberung des *Werkbleies* durch Zink ausgebildet. Man scheidet darnach den Zinkstaub d. h. die Bleizinksilberlegirung durch Behandlung mit Wasserdampf in silberhaltiges Blei und silberhaltige Bleizinkoxyde. Letztere trennt man zunächst durch Sieben von noch unzersetztem Zinkstaub. Man entzieht nun den Oxyden durch Behandlung in einem bleiernen Gefäß mit einem Gemisch von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak das gesammte Zinkkupferoxyd und unterwirft sie nach dem Auswaschen der Treibarbeit. Aus der ammoniakalischen Kupferzinkoxydlösung wird das Ammoniak, nachdem das Kupfer durch eingestellte Zinkplatten ausgefällt worden, durch Destillation wieder gewonnen und der Rückstand durch Glühen auf Zinkoxyd verarbeitet.

Roswag und Geary (4) verfahren zur *Reinigung und Entsilberung des Werkbleies* wie folgt. Sie unterwerfen das in einem Kessel eingeschmolzene Werkblei der Einwirkung eines

(1) The Metallurgical Review 2, 516. — (2) Deutsche Industrieszeitung 1877, 455. — (3) Dingl. pol. J. 222, 186. — (4) Chem. Centr. 1878, 867.

durch das Metall geleiteten Dampfstromes von 3 bis 4 Atmosphären Spannung, wodurch die vorhandenen Verunreinigungen als oxydischer Schaum an der Oberfläche sich sammeln. Das gereinigte Blei wird dann wie gewöhnlich mit Zink entsilbert und das Blei nach der Entsilberung nochmals zur Abscheidung des vorhandenen Zinks mit Dampf behandelt. Der hier resultirende silberhaltige Zinkstaub wird bis zur Lösung des Zinks mit Salzsäure behandelt, ausgewaschen, eingeschmolzen und das Blei durch Einleiten von Luft zu Glätte oxydirt. Man löst dann die silber- und goldhaltige Glätte in Holzessigsäure auf, wobei das Silber zuweilen noch mit etwas Blei zurückbleibt.

A. Drouin sowie José de Bayeres de Torres (1) behandeln zur Gewinnung von *Kupfer* und *Silber* die mit Braunstein gerösteten Erze mit einem Gemisch von einer Mineralsäure und einer Kochsalzlösung, wobei in der Kälte schon alles Silber in Chlorsilber umgewandelt werden und in Lösung gehen soll; durch Braunsteinzusatz ist dieser Proceß zu beschleunigen. Aus der erhaltenen Lösung wird das Silber durch Einführung von metallischem Kupfer und dieses dann durch Eisen ausgefällt.

Zur *Behandlung silberhaltiger Erze* unterwirft Maxwell Lyte (2) dieselben im pulverisirten Zustand der Behandlung mit Salzsäure, wobei Zink und Eisen sich lösen. Nachdem aus der heiß abgegossenen Lösung der Theil des Chlorbleies und Chlorsilbers, welcher ebenfalls in Lösung übergegangen ist, sich abgeschieden hat, gießt man die Salzsäure von Neuem über das Erzgemisch, erwärmt nochmals und entzieht ihm abermals Chlorblei und Chorsilber, die man durch Abgießen und Erkaltenlassen der Lösung wieder abscheidet, so daß dieselbe Menge Salzsäure beliebig oft bis zur Erschöpfung des Erzgemisches verwandt werden kann. Aus dem von den verschiedenen Operationen herrührenden Krystallgemisch von Chlorsilber und Chlorblei werden beide durch eingeführtes Zink metallisch abgeschieden und dieselben nach dem gewöhnlichen Verfahren geschieden.

(1) Ber. 1878, 1889. — (2) Ber. 1876, 1889.

Die Chlorsinklösung wird mit Kalk gefällt, das Oxyd auf Zink verhüttet. (Nach einem zweiten Verfahren werden die gepulverten Erze zur Entfernung von Schwefel und Arsen geröstet, mit Schwefelsäure versetzt und erhitzt; die Masse wird sodann mit Salzsäure behandelt.)

A. Knowlton Eaton (1) will Silber und Blei im geschmolzenen Zustande, nachdem ihnen zuvor noch 1 bis 2 Proc. Zink zugesetzt worden, durch Centrifugiren innerhalb des Schmelzkessels mechanisch scheiden.

Zur Darstellung von technisch reiner *Wolframsäure* und *Wolframmetall* empfiehlt F. Filsinger (2) statt des schwer aufzuschließenden Wolframerzes das nun leicht käufliche wolframs. Natron zu verwenden, welches durchschnittlich 36 bis 37 Proc. Wolframsäure enthält. Zu seiner Verarbeitung bringt man das fein gemahlene Salz mit 2. Gewichtstheilen roher Salzsäure von 1,18 bis 1,19 spec. Gewicht durch Einleiten von gespanntem Dampf zum Kochen, fügt dann noch 4 bis 5 Proc. des Natronsalzes an Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht hinzu, wodurch, wenn noch einige Zeit fortgekocht worden ist, die abgeschiedene Wolframsäure dunkelgelb wird. Die durch Decantiren und schließlich auf Kästen ausgewaschene Säure wird zu ihrer Reduction nach dem Trocknen mit 10 Proc. fein geriebener Holzkohle und 2 bis 3 Proc. Harzpulver innig gemengt und in einem gut verschlossenen Tiegel während mehrerer Stunden der Weißgluthitze ausgesetzt. Man erhält schließlich durch Pulvern des glänzend grauen Tiegelinhalts und Abschlämmen der Kohle ein Product, welches 80 bis 90 Proc. metallisches Wolfram enthält.

Ausführliche Mittheilungen über die Metallurgie des *Quecksilbers* mit besonderer Berücksichtigung der Production verschiedener Länder an diesem Metall bringt Cortazar (3) und zwar gestützt auf die bei der Philadelphia-Ausstellung gesammelten Daten.

(1) Ber. 1878, 1470. — (2) Chem. Ind. 1878, 229. — (3) The Metallurgical Review 2, 77; Dingl. pol. J. 222, 168.



S. Kern (1) untersuchte einige durch Schmelzung von rohem, direct aus den Minen gewonnenem *Gold* hergestellte *Legirungen* und fand bestätigt, daß geringe Mengen von Blei, Antimon oder Wismuth schon genügen, eine solche Goldlegirung brüchig zu machen. Auch Arsenik bewirkt dieß, wenn es in Quantitäten von 0,05 bis 0,08 Proc. vorhanden ist.

A. Gaiffe (2) beobachtete, daß bei der Herstellung von feinem Draht aus *Platina* schon kleine auf dessen Oberfläche haftende Staubpartikel genügen können, den Bruch des Drahtes beim Durchgang durch das Ziehisen zu veranlassen. Wird aller Staub beim Ausziehen fern gehalten, so gelingt es leicht, Platindrähte von  $\frac{1}{47}$  mm Durchmesser herzustellen.

Ein neuer Proceß für elektrische Ablagerung der *Metalle*, der sich zur Herstellung von mit Metall überzogenen *Glasspiegeln* eignet, wird von A. W. Wright (3) beschrieben. Es hat Derselbe beobachtet, daß ein in der Sprengel'schen Leere zwischen die Elektroden einer Inductionspirale eingeschobener Planspiegel aus Glas sich mit einer sehr dünnen, aber das Licht sehr vollkommen reflektirenden Metallschicht überzieht, wenn man die positive Elektrode aus einem geeigneten Metall, am besten Platina, herstellt und den Glasspiegel im Abstand von etwa 3 mm zwischen diese und die negative Elektrode einschiebt. Es genügt zu dieser mechanischen Ueberführung des Metalles von der Elektrode zur Glasfläche eine Säule von fünf Grove'schen Elementen und eine Inductionspirale, deren Funkenlänge 5 cm beträgt.

A. Gaiffe (4) hat beobachtet, daß ein galvanischer Kobaltüberzug als schützende Decke für Clichés dem Eisen und Nickel bei Weitem vorzuziehen ist, da er sich nicht so leicht oxydirt und überdies von dem unterliegenden Kupfer mit Hülfe verdünnter Säuren leicht entfernt werden kann. Als zweckmäßiges Abscheidungsbad empfiehlt Er eine neutrale Lösung von Kobalt-

(1) Chem. News 37, 23. — (2) Compt. rend. 1877, 85, 625. — (3) Monit. scientif. [8] 3, 1061, 1065; American Journal of Science 1877. — (4) Compt. rend. 37, 100.

ammoniumsulfat. Als positive Elektrode verwendet man am besten eine Kobaltplatte. Eine vierstündige Wirkung des Stromes genügt bereits, um eine 0,025 mm dicke Kobaltschicht auf dem mit der negativen Elektrode verbundenen Gegenstand abzulagern.

E. Becquerel (1) beansprucht die Priorität für Ausführung und Beschreibung dieses Verfahrens.

---

Metalloide, Säuren, Oxyde, Salze.

F. Hornbostel (2) will nach einem ihm patentirten Verfahren den Sauerstoffgehalt der *Verbrennungsluft* dadurch erhöhen, daß Er dieselbe durch ein Gemisch von Braunstein und Schwefelsäure strömen läßt, wobei, wenn der Luftstrom ein sehr lebhafter ist, in der Kälte schon Sauerstoff sich entwickeln soll.

Eine ausführliche Besprechung der Construction und Wirkungsweise der R. Pictet'schen *Eismaschine*, die insbesondere in der Brauereitechnik schon große Erfolge erzielt hat, findet sich in der unten gegebenen Quelle (3). Die Kälte wird bei dieser Maschine erzeugt durch Verdunstung von wasserfreiem, durch Druck verflüssigtem Schwefeldioxyd, die Uebertragung der Kälte bewirkt eine Chlormagnesiumlösung.

H. Schiff (4) hat florentinisches *Brunnenwasser*, welches reich an Gyps und organischen Substanzen ist, durch Zusatz von 0,3 Proc. Salicylsäure 3 Jahre lang gegen Schwefelwasserstoffentwicklung vollständig geschützt und conservirt.

R. Wilson (5) erörtert in längerer Abhandlung die in Dampfkesseln sich bildenden Wasserströmungen.

(1) Compt. rend. 87, 180. — (2) Chem. Ind. 1878, 68. — (3) Deutsche Industriezeitung 1878, 819. — (4) Ber. 1878, 1528. — (5) Chem. Ind. 1878, 61.

Zwei Abhandlungen über die Ursachen der an Dampfkesseln beobachteten *Corrosion* finden sich in den unten angegebenen Quellen (1).

J. Fischer (2) bringt in der unten gegebenen Quelle eine Zusammenstellung der in jüngster Zeit bekannt gewordenen *Kesselsteinverhütungsmittel*.

Auch Dehn (3) bespricht das gleiche Thema.

Horse (4) glaubt *Kesselsteinbildung dadurch verhüten zu können*, daß Er durch den Kessel als Elektrode, das Wasser und eine in dasselbe einlauchende Scheibe als zweite Elektrode den Strom von zwei Leclanché'schen Elementen leitet. Es soll sich hierbei nur Schlamm, aber kein Stein bilden.

Nach Siermann (5) hat das De Haen'sche (6) *Wasserreinigungsverfahren* in einer Reihe von Kesseln, die mit solchem Wasser gespeist worden sind, an der Stirnwand sowohl, wie an den Nietköpfen gefährliche Corrosionen herbeigeführt.

Bezüglich der Einwirkung fester Substanzen des *Speisewassers* auf die Innenfläche der Kesselwandung kommt G. Pereyra (7) zu dem Resultat, daß sehr fettreiche Abscheidungen des Kesselwassers, wenn sie adhären, die Kesselfläche zerstören und außerdem ein Durchbrennen veranlassen, daß dagegen fettärmere, bei niederem Dampfdruck abgeschiedene Massen keine im Vergleich zu gewöhnlichen Absätzen ausgesprochene schädliche Wirkungen haben; ist die Abscheidung bei hohem Druck erfolgt, so kann immerhin eine Ueberhitzung der Kesselwandung durch sie veranlaßt werden.

A. Müller sowie F. Fischer (8) besprechen die Unschädlichmachung städtischer *Abfluswässer*.

(1) Scientific American 33, 856; Chem. News 33, 139; Chem. Ind. 1878, 876. — (2) Dingl. pol. J. 232, 58. — (3) Deutsche Industrieszeitung 1878, 827. — (4) Wochenschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1878, 180. — (5) Wochenschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1878, 166. — (6) JB. f. 1878, 1009. — (7) Ann. industr. 1878, 619. — (8) Deutsche Industrieszeitung 1878, 217; Dingl. pol. J. 232, 271.

Zur Ermittlung des im fließenden Wasser suspendirt enthaltenen *Schlammes* ist von Bouquet de la Grye (1) ein besonderes Instrument, das *Pelometer* (Schlammmesser), construiert worden.

Die Compagnie Th. Pilter (2) erzeugt *künstliche Knochenkohle* unter Anwendung von Gelatine, die man durch Einwirkung von Aetznatron auf Lederabfälle und ähnliche Stoffe unter höherem Druck gewonnen und durch die Centrifuge von dem Rückstande geschieden hat. Diese Gelatine wird dann mit mineralischen Bestandtheilen, wie sie in den Knochen sich finden, d. h. mit dreibasisch-phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurem Magnesium, denen man übrigens noch zweibasisch-phosphorsauren Kalk zumischt, gemengt, das Gemisch stark gepresst, getrocknet und calcinirt. Das erhaltene Product soll die gewöhnliche Knochenkohle an Wirksamkeit sogar noch übertreffen.

H. W. Vogel (3) zeigt, daß die schädlichen Wirkungen, welche man bei der *Luftheizung* beobachtet hat, nicht auf das Vorhandensein von Kohlenoxyd zurückzuführen sind, da mittelst der Blutspectralreaction (4) letzteres in der betreffenden Luft nicht nachgewiesen werden konnte.

Eine kritische Besprechung der Bedeutung des *Phosphors* für das Eisenhüttenwesen bringt H. Wedding (5) in der unten gegebenen Quelle.

Th. Gerlach (6) bewirkt die Abscheidung des *Schwefels* aus schwefelhaltigen *mineralischen Massen* durch Destillation derselben in einem Strome überhitzten Wasserdampfes, wobei der Schwefel leicht in Dampfform übergeführt in einer mit Wasser gefüllten Vorlage verdichtet wird. Auch aus sehr unreinem, theerhaltigem Rohschwefel, wie er bei der Verarbeitung der

(1) Dingl. pol. J. 227, 245. — (2) Ber. 1878, 854; Chem. Ind. 1878, 162. — (3) Ber. 1878, 285. — (4) JB. f. 1877, 1048 — (5) Sitzungsber. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes 1877, 144. — (6) Chem. Ind. 1878, 401; Dingl. pol. J. 230, 61.

Gasreinigungsmasse resultirt, läßt sich auf Grund dieses Verfahrens ein reiner hellgelber Schwefel erzielen.

In einer Abhandlung über die Gewinnung von *Schwefel* und *Schwefelkohlenstoff* in Swoszowice giebt Cl. Winkler (1) einige technische und historische Daten über diese sehr interessante und von Ihm in's Leben gerufene Industrie. Denselben Gegenstand behandelt auch A. Nawratil (2).

Nach einem in der unten gegebenen Quelle (3) enthaltenen Bericht über die *Verarbeitung schwefelreicher Pyrite* bewirkt man deren Oxydation und die Abscheidung des *Schwefels* durch Einblasen erhitzter Luft in die geschmolzenen Schwefelmetalle, wogegen, wenn der Schwefel so viel wie möglich als solcher ausgetrieben werden soll, ein Gemisch von Wasserdampf und Luft einzublasen ist, wobei die Luft auf das minimale, für Erzeugung der Reactionswärme erforderliche Maß zu beschränken ist.

E. Solvay (4) empfiehlt zur Fabrikation von *Chlor*, ein Gemenge von Chlorcalcium, Chlormagnesium, Kieselsäure und Thonerde (d. h. Thon) bei hoher Temperatur der Einwirkung eines trocknen Luftstromes auszusetzen. Das entstehende Gasgemisch von Stickstoff, überschüssigem atmosphärischem Sauerstoff und Chlor ist dann unmittelbar für weitere technische Zwecke verwendbar.

Aus demselben Gemisch gewinnt Solvay (5) nach einem zweiten ihm patentirten Verfahren *Chlorwasserstoffsäure* und zwar durch Ueberleitung von Wasserdampf mit den zur Erwärmung der Masse dienenden Verbrennungsproducten eines Ofens. — Zur Verwerthung der hier als Nebenproducte fallenden *Silicate* und *Aluminate* von *Kalk* und *Magnesia* sollen dieselben in angefeuchtetem Zustand mit Chlor behandelt werden; sie gehen dadurch in Hypochloride über und Kieselsäure sowie

(1) Chem. Ind. 1878, 195; auch Dingl. pol. J. 323, 366. —

(2) Dingl. pol. J. 327, 289. — (3) Chem. Ind. 1878, 397; Mining Journal 1878, 1176. — (4) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 49. — (5) Chem. Ind. 1878, 49.

Thonerde werden frei; erstere sind dann durch Auslaugen mit Wasser von letzteren zu scheiden. Unterwirft man das ursprüngliche Gemisch von Silicat und Aluminat der Einwirkung gasförmiger Salzsäure und trocknet das Reactionsproduct, so kann man aus ihm mittelst überströmender heißer Luft wieder *Chlor* entwickeln. Auch zum Ammoniakverfahren für die Sodaerzeugung wird das zuvor genannte Silicat und Aluminatgemisch in Vorschlag gebracht.

Den beim Deacon-Process (1) stattfindenden Reactionsverlauf glaubt C. Hensgen (2) auf Grund Seiner Versuche über die Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf trockenes Kupfersulfat in der Bildung eines intermediär aus Kupferchlorid und Schwefelsäure gebildeten Körpers zurückführen zu müssen, welcher, wenn beide Substanzen in äquivalenten Mengen vorhanden, bei Gegenwart atmosphärischen Sauerstoffs und höherer Temperatur zu Kupfersulfat, Wasser und *Chlor* zerfällt, wogegen wenn Schwefelsäure im Ueberschuß vorhanden, in Uebereinstimmung mit der Erfahrung der Fabriken diese Zersetzung nicht eintritt. — Er beobachtete außerdem auch noch, daß Kupferchlorid allein in einem Strom von Chlorwasserstoff und Sauerstoff schon bei den relativ niederen Temperaturen (100 und 200°) erhebliche Mengen Chlor entwickelt, eine Erscheinung, die Hensgen auf die vorübergehende Bildung von Oxychloriden glaubt zurückführen zu können.

A. Frank (3) hat einen für ununterbrochenen Betrieb von *Brom* geeigneten Apparat construiert. Es bewegt sich bei demselben die bromhaltige Lauge und der zu ihrer Zersetzung dienende Chlorstrom in etagenartig übereinander geordneten Gefäßen in der Weise einander entgegen, daß von dem nach aufwärts gegen die frischen Lauge hinströmenden Chlor sich nichts der Einwirkung der Bromlauge zu entziehen vermag, so daß nur Brom- und Wasserdämpfe nach den Condensationsgefäßen

(1) JB. f. 1871, 1009. — (2) Dingl. pol. J. 227, 869. — (3) Chem. Ind. 1878, 829.

hinziehen. Das am tiefsten stehende Bromentbindungsgefäß entleert sich, wenn es annähernd erschöpft ist, in ein besonderes, lediglich von Wasserdampf durchströmtes Kochgefäß, worin ihm das Chlor und geringe Mengen von Brom entzogen und den höher stehenden Zersetzungsgefäßen zugeführt werden.

Zur Erkennung und Beurtheilung der in verschiedenen Handelsproducten enthaltenen *Mineralsäuren* benutzen P. Spence und A. Esilman (1) die Thatsache der Entfärbung der gelben essigsauren Eisenoxydlösung durch Mineralsäuren. Man zerreibt zur Ausführung des Verfahrens 200 g der zu untersuchenden Substanz (etwa Alaun oder Glaubersalz) und 8 Proc. Essigsäure und fügt nun so viel einer Lösung von 100 Theilen Eisenalaun und 8 Theilen krystallisirtem Natriumacetat in 100 Theilen 8 procentiger Essigsäure hinzu, bis die Mischung eine entschieden gelbe Färbung zeigt. Die nun neutralisirte Flüssigkeit wird sodann mit essigsaurem Wasser auf 100 Maß Einheit verdünnt und ein Theil filtrirt. In einem zweiten Gefäß verdünnt man nun die gleiche Menge der hier gebrauchten essigsauren Alaunlösung mit essigsaurem Wasser auf 80 Maß Einheit und titirt mit Schwefelsäure, bis die Farbe der Flüssigkeit gleich der der Untersuchungsprobe ist. Es entspricht dann die verbrauchte Schwefelsäure genau der in dem untersuchten Salz enthaltenen freien Mineralsäure.

Zur Darstellung von *schwefliger Säure* aus *schwefelsaurem Zink* und *Zinkblende* mischt E. A. Tarnell (2) beide zusammen in dem Verhältniß, daß das Zink der Blende etwa  $\frac{1}{3}$  von dem des gelösten Vitriols bildet; die Mischung wird getrocknet und in geschlossenem Ofen geglüht, wobei sämmtlicher Schwefel in Form von schwefliger Säure und Zinkoxyd zurückbleibt.

Zur Bestimmung des Gehaltes concentrirter Schwefelsäuren an Monohydrat ( $\text{SO}_4\text{H}_2$ ) ermittelt G. Lunge (3) den Siedepunkt

(1) Chem. News 37, 211; Chem. Ind. 1878, 242. — (2) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 196. — (3) Ber. 1878, 870.

dieser Säuren und schließt von diesem, gestützt auf eine von ihm aufgestellte Tabelle, auf den Concentrationsgehalt der untersuchten Säuren.

Affleck (1) giebt als Präsident der Chemical Society zu Newcastle-Upon-Tyne einen sehr lesenswerthen längern Bericht über den gegenwärtigen Stand der *Schwefelsäuretechnik*.

Nach Burnard, Lack und Alger (2) hat sich die Einführung einer *Salpeterlösung* in die *Schwefelsäurekammer* mit Hülfe eines Dampfstromes vollkommen bewährt.

G. E. Davis (3) fand durch Untersuchung der *Schwefelsäure*, nachdem sie den absorbirenden und denitrirenden Thurm passirt hat, daß die in ihr enthaltene *arsenige Säure* in ersterem oxydirt, in letzterem reducirt wird.

G. Lunge (4) führt in einer Abhandlung über die Controle der Verluste an *schwefliger Säure* im *Bleikammerprocess* des Näheren aus, wie die von Mactear (5) vorgeschlagene Untersuchungsweise strengen Anforderungen nicht genügt. Er empfiehlt an deren Stelle die in Deutschland übliche Bestimmung der schwefligen Säure in den Eintrittsgasen neben der des Sauerstoffs in den Austrittsgasen.

Die Ursache des *Salpetersäureverlustes* beim *Bleikammerprocess* glaubt G. E. Davis (6) in einer Reduction der Salpetersäure zu Stickoxydul und selbst zu Stickstoff suchen zu müssen. Dieselbe soll sich zum kleinern Theil im Gloverthurm, zum größern Theil im Gay-Lussac-Thurm, und zwar dort durch die in der Absorptionsschwefelsäure enthaltene arsenige Säure vollziehen.

G. Lunge (7) giebt eine Formel zur Berechnung der verbrannten Schwefelmenge aus dem Sauerstoffgehalt der Austrittsgase der Bleikammern.

(1) Chem. Ind. 1878, 221; Chem. News 38, 167, 192, 207. —

(2) Chem. News 37, 203. — (3) Chem. News 37, 125. — (4) Dingl. pol. J. 336, 167. — (5) JB. f. 1877, 1034. — (6) Chem. News 37, 155. —

(7) Dingl. pol. J. 336, 634.



G. Lunge (1) zeigte durch eine Reihe von Untersuchungen, daß die *Nitrosedämpfe* der Schwefelsäurefabriken in allen den Fällen, wo der Betrieb normal geführt worden ist, als höchste Oxydationsstufe nur salpetrige Säure enthalten, wogegen, wenn in der letzten Kammer besonders bei zu viel Feuchtigkeit keine Schwefelsäure gebildet wird, Untersalpetersäure und selbst auch Salpetersäure in beträchtlichen Mengen in diesen Dämpfen enthalten sein können.

Nach A. W. Wolters (2) läßt sich aus einem Gemisch von wasserfreiem *saurem schwefelsaurem Natrium* und wasserfreiem schwefelsaurem Magnesium bei einer noch erheblich unter der Rothgluth liegenden Temperatur *Schwefelsäureanhydrid* gewinnen. Das hierbei zurückbleibende Magnesiumnatriumsulfatgemisch ist auf wässerigem Wege nach bekanntem Verfahren zu scheiden und für die getrennten Sulfate von Neuem wieder dem Fabrikationskreis zuzuführen.

E. Hjelt (3) kam durch Seine Untersuchungen betreffend den Uebergang des in den Pyriten vorkommenden *Arsens* in die *Schwefelsäure* und in die aus letzterer in der Sodafabrikation dargestellten Producte zu dem Resultat, daß das Arsen der Pyrite zum Theil als Arsensäure in der Schwefelsäure vorkommt. Es sind die nitrosen Gase der Absorptionssäure im Gay-Lussac-Thurm, welche die ursprünglich vorhandene arsenige Säure oxydiren, wobei sie selbst zum Theil zu Stickoxydul sich reduciren und damit dem Proceß verloren gehen. Das aus solcher arsenhaltiger Säure bereitete Sulfat ist dagegen vollkommen von Arsen frei und selbstverständlich auch die Soda. Es geht das Arsen in die Salzsäure über, doch ist wieder der mit solcher Salzsäure hergestellte Chlorkalk vollkommen frei von Arsen.

R. von Wagner (4) bespricht die bisher zur Ueberführung des *Chromoxyds* in *Chromsäure* auf nassem Wege befolgten Metho-

(1) Ber. 1878, 1229. — (2) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 329; Dingl. pol. J. 320, 451. — (3) Dingl. pol. J. 323, 174. — (4) Dingl. pol. J. 327, 368.

den und hebt unter anderem hervor, daß durch Erhitzen der Chromrückstände mit Natronlauge und Ferridcyankalium das Chromoxyd leicht und vollständig in Chromat überzuführen sei. Das hierbei gebildete Ferrocyankalium soll dann für Zengdrucker und Farbenfabrikanten noch verwendbar sein.

V. Dechend (1) beschreibt ein Verfahren *Gypsabgüsse* abwaschbar zu machen.

A. Hauch (2) beschreibt in der unten gegebenen Quelle die *Verrüstung der Kiesschliche in Haufen*.

Zur Gewinnung des Cyans aus dem *Schwefelcyanocalcium* des Gaskalks empfiehlt Th. Douglas (3), denselben mit einer 5procentigen wässerigen Sodalösung auszuziehen, den Auszug zur Trockniss zu verdampfen und, mit Eisenfeile gemengt, in einem bedeckten Thontiegel auf kurze Zeit zu glühen. Die Masse liefert dann nach dem Erkalten einen wässerigen Auszug, der mit Salzsäure einen reichlichen Niederschlag von *Berlinerblau* abscheidet.

J. Tscherniak und H. Günzburg (4) erzeugen fabrikmäßig und auf synthetischem Wege *Rhodan-* und *Ferrocyanverbindungen* in der Weise, daß sie zunächst in einem dicht schließenden schmiedeeisernen Gefäß Schwefelkohlenstoff auf 25procentige Ammoniaklösung und zwar während 3 bis 4 Stunden bei 110° einwirken lassen, wobei unter Bildung von Schwefelwasserstoff Rhodanammonium entsteht. Der nicht gebundene Schwefelkohlenstoff wird abgeschieden, die Rhodanammoniumlösung bis zum Siedepunkt 120° eingedampft, hierauf mit Kalk versetzt und das freigewordene Ammoniak im Interesse des ersten Processes wieder verwandt. Der gebildete Rhodankalk dient dann als Ausgangspunkt für die Darstellung anderweiter Rhodanide. Will man Ferrocyanverbindungen erzeugen, so stellt man zunächst Rhodankalium her, mischt dasselbe im trocknen Zustande und zwar 6 Gewichtstheile mit 5 Theilen Kalk, 5 Thei-

(1) Chem. Ind. 1878, 415; Dingl. pol. J. 333, 191. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 1877, 268. — (3) Chem. News 37, 128. — (4) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 400.

len Kohle und 1 Theil fein zertheiltem Eisen, erwärmt zur Rothglühhitze und laugt das Glühproduct mit Wasser aus. Bei dem Glühproceß bilden sich Einfach-Schwefeleisen, Einfach-Schwefelcalcium, Kohlenoxyd und Cyankalium, so daß bei der Auslaugung Ferrocyankalium in Lösung geht.

Um *Rhodanammonium* (Nebenproduct der Gasfabriken) in *Ferrocyankalium* überzuführen, soll man nach B. A. Landner (1) mit 2 Äquivalenten Potasche, Kohle, Eisenfeile und Oel innig mischen und das Gemenge in einem Tiegel zu starker Rothglühhitze bringen und zwar so lange, bis beim Oeffnen des Tiegels keine blauen Flammen mehr auftreten. Durch Auslaugen der erkalteten, mit frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat versetzten Masse sollen dann 40 bis 60 Proc. der theoretischen Menge an Ferrocyankalium erhalten werden.

Th. Pilster (2) führt das *basische* und in Wasser unlösliche *Phosphat* durch Behandlung mit schwelliger Säure und unter erhöhtem Druck in *saure Phosphate* über. Bei der Verwendung von Kalksalz wird das hierbei gebildete Calciumsulfit durch Krystallisation aus der sauren Kalklösung geschieden.

Zur Fabrikation von caustischen *Alkalien*, ihren *Carbonaten*, von *Chlor* und anderen Producten befolgt D. C. Knab (3) folgendes Verfahren. Er mischt Kochsalz oder auch Chlorkalium mit der äquivalenten Menge Bleiglätte, setzt die fünffache Menge des Chlorids an Wasser zu, zermalmst dann die Masse in einem geschlossenen, auf 80 bis 90° mit Dampf erhitzten Apparat. Der nach mehrstündiger Einwirkung entstandene Niederschlag von Bleichlorid wird dann abgepresst, wobei 95 Proc. des vorhandenen Alkalis gewonnen werden. Der Pressrückstand wird nun mit Wasser angerührt, filtrirt und nochmals gepresst. Die hierbei fallende alkalische Lauge findet dann bei einer nächsten Operation an Stelle von Wasser Verwendung. Aus der zuerst gewonnenen concentrirten Lauge scheidet sich beim nun fol-

(1) Dingl. pol. J. 226, 818. — (2) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 203. — (3) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 221.

genden Eindampfen die geringe Menge des gelösten Chlorbleies ab. Um das Chlorblei dem Fabrikationskreis wieder zuzuführen, erzeugt man aus ihm durch Zusatz einer äquivalenten Menge Ammoniumcarbonates Bleicarbonat, welches beim Glühen unter Luftabschluß leicht von Neuem zu verwendendes Oxyd giebt. Die bei dieser Umsetzung gebildete Salmiaklösung wird mit Manganoxydul behandelt, wobei außer Ammoniak Manganchlorür entsteht. Aus diesem endlich gewinnt man wieder das Chlor durch Erhitzen unter Luftzutritt; das hierbei gebildete Mangan- sesquioxyd läßt sich durch Erwärmen mit Schwefel unter Entwicklung von schwefliger Säure wieder in Manganoxydul umwandeln, welches dann von Neuem zu Salmiakzersetzung dient. — Verwendet man bei diesem Verfahren an Stelle des Bleioxyds Bleiacetat, so kann man die entstehenden essigsauren Alkalien entweder der trockenen Destillation unterwerfen und so Aceton gewinnen, oder durch Zersetzung mit Ammoniumdicarbonat Ammoniumacetat erzeugen, aus denen mit Bleioxyd unter Entwicklung von Ammoniak Bleiacetat regenerirt.

J. Maclear (1) verbreitet sich in einem von der chemischen Section der Philosophical Society zu Glasgow gehaltenen Vortrag über die *Alkali*-Industrie und erörtert dabei insbesondere die von Ihm erzielte Verbesserung des *Sodaschmelzprocesses*. Es kommt dieselbe darauf zurück, daß man bei der Herstellung des Schmelzgemisches von Glaubersalz, Kohle und Kalkstein letzteren zunächst nur in der theoretisch erforderlichen Menge anwendet. Um aber die hierbei entstehende, in Wasser fast unlösliche Schmelze zur nachträglichen Auslaugung zu befähigen, wird der Schmelze unmittelbar vor ihrer Entleerung noch Aetzkalk in passend zerkleinerten Stücken beigemischt. Diese Stücke lösen sich nun, wenn die erstarrte zerschlagene Masse mit dem Auslaugewasser in Contact kommt, blähen sich dabei stark auf und begünstigen durch die dabei erfolgende Zertheilung der Masse in hohem Grade deren Auslaugung. Zuweilen auch setzt

(1) Chem. News 37, 16; Chem. Ind. 1878, 50.

man, um die Porosität der Masse zu erhöhen, der Schmelze mit dem Kalk noch Kohle oder selbst Asche zu. Das Verfahren basirt auf der Anwendung rotirender Oefen und hat sich in mehreren großen Fabriken bereits bewährt.

H. Grouven (1) hat ein Verfahren zur Darstellung von *schwefelsaurem Ammoniak* aus dem *Stickstoff* der *Bruch- und Grünlandmoore* ausgebildet. Es kommt dasselbe im Wesentlichen auf die Zersetzung der mit Wiesenkreide und Töpferthon gemischten Moormasse bei hoher Temperatur in geeigneten Oefen zurück.

Zur Bereitung von *Kaliumsulfat* aus *Kieserit* und *Chlorkalium* schlägt G. Borsche (2) vor, zunächst Kaliummagnesiumsulfat herzustellen und dieses dann mit Chlorkalium zu Kaliumsulfat und Magnesiumkaliumchlorid umzusetzen, doch hemmt hierbei die Anwesenheit des Chlormagnesiums den Verlauf des beabsichtigten Processes. Man umgeht diesen Mifsstand, wenn man ein Gemisch von 5 bis 8 Aequivalenten Chlorkalium und 4 Aequivalenten Bittersalz successive mit kleinen Quantitäten kalten oder mäßig warmen Wassers, das zu vollständiger Lösung des Salzes unzureichend ist, behandelt. Als Rückstand bleibt ein fast reines Kaliumsulfat. Die Hauptmassen des Chlormagnesiums sind in den ersten Laugen, die magnesiumärmeren späteren Laugen können für eine neue Umsetzung verwandt werden, wodurch die Ausbeute an Kaliumsulfat wächst und Chlorkalium erspart wird. Zur Verdampfung kommt immer eine gleich zusammengesetzte bestimmte Quantität Lauge, die beim Eindampfen *Carallit* abscheidet, der in bekannter Weise auf Chlorkalium zu bearbeiten ist. Zur Verarbeitung von *Kainit* und *Schönit* nach diesem Verfahren ist denselben im Verhältnifs zu ihrem Schwefelsäuregehalt eine den obigen Angaben äquivalente Menge Bittersalz und Kieserit zuzufügen.

(1) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 898. — (2) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 802.

F. Brünjes (1) liefs sich ein Verfahren zur Darstellung von *schwefelsaurem Kalium* aus *Kainit* beziehungsweise Kiserit patentiren, welches darin besteht, dafs aus einer Lösung von 1,5 bis 2 Aequivalenten Kaliumchlorid mit 1 Aequivalent Kiserit resp. Kainit (bei letzterem findet Zusatz von 1 Aequivalent Kaliumchlorid statt) in 460 bis 600 Thl. Wasser das Kaliumsulfat durch Zusatz einer passenden Menge Alkohol ausfällt. Sämmtliches Magnesium bleibt hierbei als Chlorid in Lösung, während im Ueberschuß etwa vorhandenes Chlorkalium mit dem Sulfat sich theilweise abscheidet. Durch Eindampfen der Lauge auf 30° B. scheidet sich noch ferner reines Chlorkalium aus, dem dann bei weiterer Eindampfung auf 36° B. Carnallit folgt. Der Chlorkaliumüberschuß ist bei diesem Proceß nothwendig, damit das ausfallende Kaliumsulfat durch das eingemengte Chlorid locker und auswaschbar wird.

Zur Darstellung von Aetzalkalien und *Thonerdepräparaten* soll man nach einem den Gebr. Löwig (2) patentirten Verfahren eine concentrirte wässerige Lösung von Thonerdekali oder -natron in der Wärme mit Kalkbrei versetzen, bis zur Ausfällung sämmtlicher Thonerde. In der Lösung ist dann nur *Aetzalkali*, das mechanisch von dem Thonerdekalk getrennt wird und durch Eindampfen im festen Zustand zu gewinnen ist. Der Thonerdekalk soll nach völliger Auswaschung genau zur Hälfte in Salzsäure gelöst und diese Lösung mit der andern, zu einem Brei angethrten Hälfte so lange versetzt werden, bis im Filtrat keine Thonerde mehr ist. Man hat dann in Lösung Chlorkalium und im abgeschiedenen Zustand ein Thonerdehydrat, welches sich besonders zur Entfärbung des Zuckersaftes eignet.

G. H. S. Gormann (3) sucht die *Alkaliverluste*, welche bei der Darstellung von *Kalium-* und *Natriumchromat* durch Glühen entstehen, dadurch zu beseitigen, dafs Er die Alkalien zunächst nur theilweise zusetzt und zum Schluß erst, wenn die Tempera-

(1) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 14. — (2) Chem. Ind. 1848, 48. —

(3) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 196.

tur niedriger gehalten werden kann, den Rest. Nach einem zweiten Verfahren soll die Chromatbildung lediglich durch Zusatz von Kalk, Baryt und Magnesiumcarbonat und zwar bei der Weißglühhitze des Siemensofens bewirkt werden. Das Glühproduct wird dann mit wässerigem Alkali in die entsprechenden Chromate umgesetzt.

Nach W. Parnell (1) soll man bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur noch eine Sodalösung von 1,2 spec. Gewicht durch *Aetzkalk* zu *Natron* umsetzen können; diese Umsetzung vollzieht sich bekanntlich bei gewöhnlicher Siedetemperatur nur bei Laugen von nicht über 1,11 spec. Gewicht.

Arrot (2) erhitzt zur Darstellung von *Aetznatron* ein Gemenge von Kochsalz und Eisenphosphat und zwar bis zu vollständiger Entfernung der Chlorwasserstoffsäure. Das zurückbleibende Natriumphosphat führt nachher in wässrige Lösung mit Kalk behandelt zu *Aetznatron* und Calciumphosphat.

Auf einen mit eingehender Sachkenntnis über die deutsche *Sodafabrikation* im Jahre 1878 geschriebenen Artikel von R. Hasenclever (3) möge hier verwiesen sein.

G. Lunge (4) bespricht die Lage der deutschen *Soda*-industrie.

S. Cloëz (5) hat beobachtet, daß *Chlornatrium* bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Lösung von *Magnesiumdicarbonat* unter Bildung von einfachem und zweifachem *kohlensaurem Natrium* zersetzt wird. Er glaubt, daß die in den Salseen des Orientes vorkommenden großen Quantitäten von Chlormagnesium und kohlensaurem Natrium auf ähnliche Prozesse zurückzuführen seien.

Die blaue Färbung mancher *Hochofenschlacken* und der *Rohsoda* glaubt G. Bong (6) auf die Entstehung eines *kiesel-*

(1) Chem. Ind. 1878, 864. — (2) Chem. Review 8, 12. — (3) Chem. Ind. 1878, 114, 188; Dingl. pol. J. 222, 100. — (4) Dingl. pol. J. 222, 100; Zeitschr. chem. Großgew. 2, 396. — (5) Compt. rend. 88, 1446. — (6) Bull. soc. chim. [2] 22, 199.

*mangansauren Alkalis* mit überschüssiger Basis zurückführen zu sollen; es ist Ihm gelungen, solche blau gefärbte Silicate durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure, Natrium, Kalkcarbonat und Manganoxyd künstlich herzustellen. Es gelang Ihm mit obigem Schmelzgemisch, die geringsten Spuren von *Mangan* in Sand, Kaolin, Feldspath u. s. w. nachzuweisen.

Zur Zerstörung der bei der *Sodaschmelze* sich bildenden *Cyanverbindungen* empfiehlt, wie J. Mactear (1) berichtet, Pechiney, gegen Schluß des Schmelzprocesses der Schmelze Natriumsulfat zuzuführen, wodurch dieselbe in Folge einer Oxydation der entstandenen Cyanverbindung heller wird; doch soll das Entstehen von Cyaniden durch Verminderung des Kohlezusatzes zur Schmelze auf das zulässliche Minimum (29 Proc. des Sulfates) und durch die Anwendung von etwa nur 70 Proc. Kalkcarbonat vermieden werden können. Es erfolgt aber unter diesen Umständen die Zersetzung des Sulfates bei niederer Temperatur, doch ist, um hierbei eine nicht zu dichte auslaugefähige Masse zu erhalten, der Zusatz eines Gemisches von caustischem Kalk mit Kohle oder Coaks erforderlich und zwar kurz vor Beendigung der Schmelze.

Im Gegensatz zu diesen Ausführungen Mactear's schließt W. Weldon (2) auf Grund einer Reihe ausführlich discutirter Thatsachen, daß eine niedere Ofentemperatur die Entstehung von Cyaniden begünstigt; doch könne eine solche, so lange Sulfat in der Schmelze vorhanden ist, nicht entstehen, auch trete sie gegen Schluß der Operation nur auf, nicht weil die Ofentemperatur eine höhere geworden, sondern weil der Sulfatüberschuß verschwunden ist.

J. Mactear (3) hat den Regenerationsproceß für den *Schwefel* der *Sodarückstände*, wie er von Mond und Schaffner (4) auf Grund der Zersetzung zwischen  $H_2O$  und  $SO_2$  aus-

(1) Chem. Ind. 1878, 331; Chem. News 38, 180. — (2) Chem. News 38, 137; Chem. Ind. 1878, 331. — (3) Chem. News 38, 273; Chem. Ind. 1878, 11. — (4) JB. f. 1868, 924 u. 926; f. 1871, 1015.



gebildet worden, mit Rücksicht auf die in den Werken zu St. Rollox vorliegenden Verhältnisse in folgender Weise modificirt. Es werden die gelben Laugen der Sodarückstände zunächst mit etwas Kalk gemischt und dann mit schwefliger Säure gesättigt, wobei eine geringe Menge Schwefel bereits abgeschieden wird. Man zersetzt die Lauge dann bei 60° vollständig mit Chlorwasserstoffsäure. Vollkommener verläuft der Process, d. h. ohne jede grössere Schwefelwasserstoffentwicklung, wenn man die schweflige Säure durch Wasser absorbiert und diese Lösung zugleich mit der gelben Lauge (ohne Kalk) und Salzsäure in einen mit Rührwerk versehenen Bottich einlaufen lässt. Bei passender Regulirung entsteht hierbei nur Chlorcalcium und Schwefel. Bei sehr verdünnten Laugen, 5 bis 8° Temperatur, ersetzt man im Interesse der Brennstoffersparung die wässerige schweflige Säure zweckmässig durch eine Lösung von doppelt-schwefligsaurem Calcium, die man erhält durch Sättigung eines wässerigen Auszugs alter Sodarückstände mit schwefliger Säure. Zur Zersetzung dieses Flüssigkeitsgemisches ist selbstverständlich mehr Salzsäure als zuvor erforderlich.

Zur Gewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen und zwar unter Anwendung offener Gefässe empfiehlt C. Kraushaar (1), die zerschlagenen Rückstände so lange der Luft auszusetzen, bis deren Laugen auf je 1 Aequivalent unterschwefligsauren Calciums je 1 Aequivalent Calciumsulphydrat und je 2 Aequivalente Schwefelcalcium enthalten. Es lässt sich dann bei geringem Ueberschuss von unterschwefligsaurem Calcium die Zersetzung dieser Lauge mit Salzsäure in offenen Gefässen bewirken und zwar am zweckmässigsten bei 70° bei Beginn der Operation. Der Apparat ist leicht so herzustellen, dass er einen continuirlichen Betrieb gestattet. Statt in den zu Haufen aufgestürzten Rückständen die Sulphydrathildung abzuwarten, kann man dieselbe leicht und rasch durch Behandlung der Massen in

(1) Dingl. pol. J. 226, 412.

mit Rührwerk versehenen Eisenblechcylindern mit Wasser und Dampf von 5 Atmosphären erreichen, wobei 90 Proc. des vorhandenen Schwefels in die Lauge übergehen. Der bleibende Rest soll dann der oxydirenden Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt und dann mit neuen Rückständen ausgelaugt werden.

Zur Gewinnung des Schwefels in den Sodarückständen schlägt Hewitt (1) vor, dieselben gemengt mit Kieselsäure in einem Strom heißer Luft zu glühen, wobei der Schwefel als schweflige Säure oder Schwefelsäure ausgetrieben wird.

Ueber die Zersetzung der aus Sodarückständen gewonnenen Schwefellauge mit Salzsäure sind von G. Lunge (2) eine Reihe von Versuchen angestellt worden, durch die dargethan wurde, daß unter den Arbeitsbedingungen, wie sie bei den Schaffner'schen Doppelkesseln (3) in der Praxis gegeben sind, eine Gypsbildung nicht eintritt und Trithionsäure nur entsteht, wenn die Lösung von unterschwefligsaurem Salz längere Zeit mit einem Ueberschuß von schwefliger Säure in Berührung bleibt, so daß, sofern zur Fällung überschüssige Salzsäure verwandt worden ist, das Schlusresultat der Umsetzung nach der von Schaffner gegebenen Gleichung:  $\text{CaS}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  sich darstellt, wogegen bei unvollständiger Sättigung der Lauge mit Salzsäure durch Einwirkung der schwefligen Säure auf das unzersetzt gebliebene unterschwefligsaure Salz Trithionsäure allerdings entsteht. Nach demselben Verfasser hat sich die Ueberführung der Sodarückstände in Calciumsulfhydrat durch Behandlung mit Wasser und Dampf unter Druck, wie dieß von Kraushaar (4) vorgeschlagen worden war, bei kleineren Versuchen in der Fabrik nicht bewährt.

E. Siermann (5) sucht die Umwandlung der Schwefelalkalien in Soda und Potasche dadurch zu bewirken, daß Er

(1) Chem. Ind. 1878, 89. — (2) Dingl. pol. J. 333, 352; Chem. Ind. 1878, 227. — (3) JB. f. 1868, 925. — (4) JB. f. 1877, 1148. — (5) D. R. P. Chem. Ind. 1873, 899.

die gröblich gepulverten Schwefelmetalle durch Mischen und Glühen mit der erforderlichen Menge Thonerde zunächst in Aluminate überführt (die hierbei auftretende schweflige Säure strömt nach Schwefelsäurekammern ab) und die wässrige Lösung derselben mit Kohlensäure zersetzt. Die abgeschiedene Thonerde wird von Neuem dem Proceß zugeführt.

W. Weldon (1) erhitzt zum Zweck der Fabrikation von *Schwefelnatrium* ein Gemisch von Natrium- oder Kaliumsulfat mit Coaks oder Kohle und verwendet die dabei entstehende Kohlensäure nachträglich zur Zersetzung des gebildeten Natriumsulfids. Man verfährt dabei entweder in der Weise, daß man das Sulfatkohlegemisch in Muffeln, die mit Steinen aus Coakpulver und Gastheer ausgefüllt sind, bringt, oder aber man läßt das in einem Siemens'schen Generatorofen zur Schmelzung gebrachte Sulfat auf das zum Glühen erhitzte Kohlenpulver im Innern einer passend construirten Retorte auffließen. Die entwickelte Kohlensäure wird dem sonst vollkommen geschlossenen Raume mit Hülfe einer Pumpe entzogen.

Zur *Entwässerung des krystallisirten Natriumsulfats* bringt man nach A. R. Pechiney (2) das Glaubersalz in einem mit Rührwerk versehenen Gefäß mit Hülfe eines eingelegten Dampfrohres zum Schmelzen und fügt der Masse bei 40 bis 50° ein Gemisch von Magnesiumsulfat und Chlornatrium, oder auch nur eins dieser Salze zu. Bringt man nun nach erfolgter Mischung das Ganze bei einer 33° nicht unterschreitender Temperatur auf die Filter, so bleibt auf denselben das ausgeschiedene wasserfreie Natriumsulfat zurück, welches durch Abschleudern der anhängenden Laugen ziemlich trocken erhalten wird.

Nach Beobachtungen von J. Mactear (3) über die *Einwirkungsproducte von überschüssiger Kohle auf Glaubersalz* vollzieht sich dieser Proceß unter der Glühhitze nach folgendem Schema:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}$ , während bei einer

(1) Chem. Ind. 1878, 49. — (2) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 267. —

(3) Chem. News 37, 271.

Glaßhitze von 1150 bis 1300° F. folgende Umsetzung statt hat :  
 $3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{C} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2 + \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}_2 + \text{CO}$ .  
 Kaliumsulfat zersetzt sich schon bei niederer Temperatur in ähnlicher Weise.

Die Darstellung *des Wasserglases auf nassem Wege*, durch Kochen von Infusorienerde mit Kali- oder Natronlauge, sowie dessen Anwendung zum Bleichen baumwollener Gewebe wird eingehend besprochen von R. Meyer (1).

Zur *Herstellung von Strontiumcarbonat* wird nach H. Gröneberg (2) das künstliche oder gepulverte natürliche Strontiumsulfat mit der äquivalenten Menge von Magnesit und etwas Wasser gemischt und erwärmt; dabei erfolgt Umsetzung in der Weise, daß das Strontiumcarbonat sich bildet, welches von dem in Lösung gehenden Magnesiumsulfat durch Filtration leicht zu scheiden ist.

R. Biewend und F. Wunderlich (3) beschreiben eine neue Darstellungsweise von rohem *Aluminiumsulfat*. Man benutzt danach zur Verwerthung der auf den Oberharzer Hütten Altenau und Lautenthal beim Abrösten der Erze in reichlicher Menge erhaltenen, nur wenig schweflige Säure enthaltenden Gasgemische, deren Verhalten gegen verwiterte angefeuchtete Thonschiefer; es absorbiren dieselben die schweflige Säure unter Bildung von Aluminiumsulfat vollkommen. Das gebildete Sulfat ist der Masse durch Auslaugen zu entziehen.

Fabre (4) läßt zur Darstellung von *Aluminiumsulfat* auf Briquettes, welche aus 8 Theilen hellem, unter der Rothglühhitze geröstetem Bauxit, 8 Thl. plastischem Thon, 10 Thl. Coaks klein und 10 Thl. Salpeter hergestellt sind, ein Gemisch von schwefliger Säure aus brennendem Pyrit, warmer Luft und Wasserdampf bei einer Temperatur von 60 bis 80° einwirken.

F. Meißner (5) bewirkt die Abröstung des *Schwefels*, wie

(1) Dingl. pol. J. 293, 280. — (2) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 268. —

(3) Zetschr. chem. Großgew. 2, 516. — (4) Chem. Ind. 1878, 881. —

(5) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 412.

er sich in dem als Deckfarbe verwandten technisch hergestellten Schwefelsink und schwefelsauren Baryt oder Kalk findet, durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf die in einer weißglühenden Muffel befindliche Masse. Der Schwefel entweicht als *Schwefelwasserstoff* und das resultirende Product stellt ein basisches *Zinkulfat* dar.

Nach G. Feyerabend (1) läßt sich der bei der Oxydation des *Anthracens* als Nebenproduct fallende *Chromalaun* durch Zusammenreiben mit Bleiglätte und Chlorkalk in geeigneten Verhältnissen leicht auf *chromsaures Blei* verarbeiten. Auch zur Regeneration der Chromsäure wird dieser Weg empfohlen.

In der unten gegebenen Quelle (2) wird die technische Darstellung von *Bromäthyl* durch Einwirkung von Aetherschwefelsäure auf Bromkalium eingehend beschrieben.

Herran und Morel (3) bewirken die Oxydation der *Kohlenwasserstoffe*, beispielsweise des *Naphtalins*, zu *Phtalsäure* mit Hilfe eines Gemisches aus Natriumnitrat und Eisen- oder Aluminiumsulfat, wobei die gebildete Phtalsäure sofort Gelegenheit erhält mit der Basis der reducirten Salpetersäure sich zu verbinden und somit einer weiteren zerstörenden Oxydation sich zu entziehen. Durch dasselbe Gemisch läßt sich das *Anthracen* zu *Anthrachinon* und selbst noch höher oxydiren.

Ein technischer Bericht über die *Industrie* der *Alkohole* und *organischen Säuren* von G. Krämer (4) findet sich in der unten gegebenen Quelle.

An der gleichen Stelle giebt A. Bannow eine Uebersicht über den Stand der Fabrikation *wissenschaftlicher Apparate*.

Zur technischen Darstellung des *Chlormethyls*, welches neuerdings in der Anilinfarbenfabrikation eine ausgedehnte Verwen-

(1) Chem. Ind. 1878, 56. — (2) Dingl. pol. J. 229, 294; Chem. Ind. 1878, 401. — (3) Bull. soc. chim. [3] 20, 426. — (4) Chem. Ind. 1878, 391.

angefunden, geht man nach O. Vincent (1) von dem aus der Rübenmelasse gewonnenen *Chlorhydrat* des *Trimethylamins* aus. Es zersetzt sich dasselbe bei der Erhitzung auf  $260^{\circ}$  in Trimethylamin und Chlormethyl, während das Chlorhydrat des Monomethylamins als Rückstand bleibt. Bei weiterer Steigerung auf  $305^{\circ}$  zersetzt sich auch dieses unter Bildung von Salmiak, Chlormethyl und Ammoniak. Bei  $326^{\circ}$  endlich erfolgt gänzliche Verflüchtigung des Rückstandes unter lebhafter Gasentwicklung. Durch gewöhnliche Salzsäure als Absorptionsflüssigkeit läßt sich diesem Gasgemisch Ammoniak und Trimethylamin entziehen, während das durchgehende Chlormethyl in einem Gasometer gesammelt und von diesem aus mit Hülfe einer Pumpe in geeigneten Gefäßen zu einer Flüssigkeit verdichtet wird, die als solche in den Handel kommt.

Nach einer Mittheilung von O. N. Witt (2) gewinnt man jetzt aus einem Abgangsproduct der Rübenzuckerfabrik Vinasses, nach einem neuerdings patentirten Verfahren *Methylchlorid*. Es kommt in comprimirtem Zustande in Metallgefäßen von 25 kg in den Handel und findet in ausgedehntem Maße Verwendung in den Anilinfabriken.

Aus dem öartigen Gemenge flüchtiger *Fettsäuren*, wie es durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die nicht mehr krySTALLISATIONSFÄHIGEN Mutterlaugen von essigsaurem Natron gewonnen wird, haben G. Krämer und M. Grodzki (3) *Ameisensäure*, *Propionsäure*, *Buttersäure*, *Valeriansäure*, *Crotonsäure* und *Angelicasäure* abgeschieden, von denen die Propionsäure bereits Handelsproduct geworden ist.

V. Meyer (4) macht darauf aufmerksam, daß der im Handel vorkommende *Eisessig* in Folge eines Gehaltes an *Furfural* mit Anilin eine prachtvoll rothe Färbung giebt. Es wurden auf

(1) Les mondes 48, 381; Chem. Ind. 1878, 333. — (2) Chem. Ind. 1878, 166. — (3) Ber. 1878, 1856; Chem. Ind. 1878, 271. — (4) Ber. 1878, 1890.

Grund colorimetrischer Bestimmungen 0,108 g im Liter gefunden, die durch Destillation des Essigs über Chromsäure zerstört wurden.

G. Thenius (1) bespricht die Verwendung der bei der Weizenstärkefabrikation fallenden Waschwässer zur Darstellung von *Milchsäure*, *Buttersäure* und *Buttersäureäther*.

Zur Darstellung von *Weinsäure* wird von F. Dietrich (2) folgendes Verfahren empfohlen. Man läßt zunächst auf den Weinstein, um weinsteinsauren Kalk zu bilden, kohlen-sauren Kalk und zwar bei Gegenwart von Wasser und bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck einwirken, wodurch, da die Kohlensäure nicht entweichen kann, sich beide umsetzen unter Bildung von weinsaurem Kalium und doppelt-kohlensaurem Kalium. Der Wasserzusatz wird so gewählt, daß eine gesättigte Lösung von Kaliumdicarbonat resultirt.

Für die Darstellung der *Weinsäure* und *deren Salze* soll man nach Demselben (3) die aus Weinstein, Hefe, Trebern bestehenden Rückstände eine Zeit lang auf 140 bis 170° erhitzen, wodurch anderweite störende Substanzen für den nachherigen Abscheidungsproceß unschädlich gemacht werden.

Zur Darstellung von *Benzoesäure* aus *Benzoharz* soll man dasselbe nach R. v. Wagner (4) durch Digestion mit 3 bis 4 Theilen starker Essigsäure lösen und die decantirte Lösung in 4 Theile siedendes Wasser eingießen. Das Filtrat hiervon scheidet dann nach dem Erkalten den größten Theil der Benzoesäure krystallinisch ab. Wird die überstehende Flüssigkeit nun partiell mit Kalk gesättigt und weiter eingedampft, so erhält man den Rest der Säure. Die Essigsäure ist selbstverständlich aus dem Kalk wiederzugewinnen. Das bei der ersten Filtration auf dem Filter bleibende Harz besitzt nach dem Trocknen und Schmelzen einen storaxähnlichen Geruch und könnte zur Herstellung von Siegellack, Räucherlack und -pulver verwandt wer-

(1) Chemikerzeitung 1878, 505. — (2) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 367.  
— (3) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 269. — (4) Chem. Ind. 1878, 251.

den. Auch Tolubalsam, Storax und Perubalsam lösen sich in Essigsäure.

Auch Ch. Rump (1) behandelt in ausführlicher Abhandlung den gleichen Gegenstand.

Bindschedler und Busch (2) geben eine Darstellungsmethode des *Resorcins* im Großen an. In einem gußeisernen mit Rührwerk versehenen Apparat werden 90 kg rauchender Schwefelsäure von 80° B. mit 24 kg reinem Benzol allmählich versetzt und dann einige Stunden gelinde, schliesslich auf 275° erhitzt, bei welcher Temperatur fast die ganze Menge des Benzols in die Disulfosäure verwandelt wird. Nach dem Erkalten gießt man die Masse in 2000 l Wasser, erhitzt die Lösung zum Kochen, neutralisirt mit Kalkmilch und entfernt den Gyps durch eine Filterpresse. Die Lösung wird nun mit der berechneten Menge Soda versetzt, der ausgefallene kohlen saure Kalk durch eine Filterpresse entfernt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Von diesem Product werden 60 kg in einem gußeisernen Kessel mit 150 kg Aetznatron 8 bis 9 Stunden bei 270° verschmolzen. Die erkaltete Schmelze löst man in 500 l kochenden Wassers, fügt Salzsäure hinzu und vertreibt die schweflige Säure durch anhaltendes Kochen. Nach dem Erkalten wird von etwas theeriger Masse abfiltrirt und das Filtrat in Extractionsapparaten wiederholt mit Aether ausgezogen. Nach dem Vertreiben des Aethers werden die letzten Antheile von Aether und Wasser durch Erhitzen bis auf 215° entfernt und wird das käufliche, 92 bis 94 procentige Product erhalten, welches noch Phenol und theerige Substanzen einschliesst. Durch einmalige Destillation kann es leicht von diesen Verunreinigungen befreit werden.

(1) Studien über die Benzoesäure, Hannover 1878; Chem. Industrie 1878, 231. — (2) Monit. scientif. [3] 8, 1169; Chem. News 38, 226.



## Explosive Körper, Zündmassen.

Behufs Wiedergewinnung der bei der *Nitroglycerinfabrikation* restirenden Säuren empfiehlt F. Man (1), nach erfolgter Reaction das Gemisch von Nitroglycerin und Säuren bis zur Erstarrung des ersteren abzukühlen und die Säure durch eine Centrifuge auszuschleudern. Zur Entfernung der im Säuregemisch noch enthaltenen organischen Substanzen wird dasselbe in einem passenden Gefäß durch Wasserdampf soweit erhitzt, bis rothe Dämpfe aufsteigen. Man leitet nun heiße Luft durch die Masse und zwar bis zum völligen Verjagen der Dämpfe. Uebrigens kann das Säuregemisch auch ohne vorhergegangene Reinigung in der Schwefelsäurefabrikation Verwendung finden.

E. Schering (2) empfiehlt zur Entsäuerung des *Pyroxylin*, dasselbe mit einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure zu behandeln und dann mit Wasser auszuwaschen. Dieses Präparat soll dann ein ganz reines, Jodsalzlösungen nur schwach gelblich färbendes Collodium liefern.

Auf eine ausführliche, für die Explosionstechnik wichtige Abhandlung von H. Pellet (3) über *Dynamit* und *Schießbaumwolle* möge hier verwiesen sein.

E. C. Rentice (4) sucht *Schießbaumwolle* gegen Explosionsgefahr und gegen die Einwirkung des Wassers durch Tränkung derselben mit einer Lösung von Bienenwachs in Benzol zu schützen.

Nach einer Mittheilung von Winer (5) stellt man in der Pulverfabrik zu Ochta *comprimirtes Schießpulver* her, und zwar in der Weise, daß man das Gemisch der gepulverten Substanzen zwischen den hohlen, auf 120° erwärmten Kupferplatten einer hydraulischen Presse einem Druck von 130 Atmosphären aussetzt und die erhaltenen Kuchen von der Dichte 1,66 bis 1,7 durch entsprechende Apparate körnt. Solches Pulver soll der

(1) Mining Journal 1878, 925. — (2) Chem. Ind. 1878, 363. —

(3) Moniteur industrielle 1878, 557; Chem. Ind. 1878, 886. — (4) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 205. — (5) Chem. Ind. 1878, 57.

Feuchtigkeit besser widerstehen als gewöhnliches und selbst wenn es feucht geworden nach dem Trocknen wieder vollkommen brauchbar sein.

#### Thonwaaren; Glas.

Zum *Bläuen*, d. h. Weißmachen gelb brennender *Porcellanerde*, verwendet man nach G. Bong (1) ein Gemenge aus 15 Thl. Borsäure, 15 Thl. Thonerde, 20 Thl. Magnesia und 2 Thl. Baryumchromat. Dieses Gemisch welches an der Luft geglüht rosenroth wird, färbt beim Brennen die Porcellanmasse schwach blau.

F. Giesel (2) fand, daß die von Italien aus als Ersatz des Modellirthons in den Handel gebrachte „*Plastilina*“ hergestellt werden kann durch Zusammenschmelzen einer Lösung von 43 Theilen Zinkoxyd in 800 Theilen Oelsäure (aus Olivenöl) mit 130 Thl. Olivenöl und 60 Thl. Wachs, unter allmählichem Eintragen von 250 Thl. fein gepulvertem Schwefel und 118 Thl. fein gepulvertem Thon und Durchkneten des Ganzen.

Aus dem von C. Bischof bei Mühlbach in Hessen aufgefundenen Bauxitlager kommt neuerdings neben geringwerthigerem *Bauxit*, wie A. Retzlaff (3) fand, auch ein Bauxit bester Qualität zur Versendung; er enthält 50,61 Proc. *Thonerde*, 7,17 Eisenoxyd, 4,417 Kieselsäure, 0,386 Kalk, Spuren von Magnesia und ergiebt 32,33 Proc. Glühverlust.

A. D. Eibers (4) wandelt die aus dem Hochofen fließende *Schlacke* durch gleichzeitige Einwirkung zweier rechtwinkelig sich kreuzender, auf den Schlackenstrom einwirkender Dampfströme in eine äußerst feine, von Schlackenkörnern freie *Schlackenwolle* (5) um. Diese Welle wird dann mit Harz imprägnirt dadurch, daß man sie in geheizten Kammern der Einwirkung der Dämpfe

(1) Bull. soc. chim. [2] 22, 201. — (2) Ber. 1878, 310. — (3) Dingl. pol. J. 229, 98; 230, 274. — (4) D. R. Pat. Chem. Ind. 1878, 805. — (5) JB. f. 1877, 1148.

desselben aussetzt. Soll sie zur *Papierfabrikation* Verwendung finden, so wird sie statt mit Harz mit verdünnter Essigsäure behandelt, wodurch die Hauptmenge des Schwefelecalciums der Schlacke entfernt und die Fasern elastischer werden sollen.

---

Agriculturchemie, Dünger, Desinfection.

M. van Bemmelen (1) kommt auf Grund einer umfassenden Untersuchung über die Absorptionskraft des Bodens zu folgenden Ergebnissen: 1) Die Absorption der Chloride, Nitrate und Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden hängt ab von der Gegenwart basischer, zeolithischer Silicate im Boden. Es enthalten dieselben Kalk, Natron, Magnesia und Kali und sind in Salzsäure löslich. Diese Oxyde treten an Stelle derer der Salzlösung und zwar zunächst bei solchen, die Kalk und Natron enthalten, dann bei magnesiahaltigen und schliesslich auch bei kalihaltigen. Die Menge der absorbirten Oxyde hängt ab von der Zusammensetzung des Bodens, von der Concentration der Salzlösung, von dem Mengenverhältniss dieser und des Bodens und endlich von der Temperatur. — 2) Es absorbirt der Boden die Hydrate, Carbonate, Phosphate der Alkalien und die Hydrate der alkalischen Erden in grösserer Menge als das Chlorid, Nitrat und Sulfat des Kaliums und wahrscheinlich erfolgt Absorption ohne einen äquivalenten Austausch des Metalles. — 3) Ein mit kochender Salzsäure ausgelaugter Boden besitzt für die Oxyde der Alkalien und alkalischen Erden eine nur noch sehr geringe Absorptionskraft. — 4) War der Boden mit Salzsäure nur soweit ausgelaugt worden, daß er noch für die alkalischen Carbonate und Nitrate und für die löslichen Nitrate der alkalischen Erden noch ein kräftiges Absorptionsvermögen besitzt, so vollzieht sich diese Absorption ohne gleichzeitigen

(1) Landw. Vera-Stat. 22, 135.

**Metallaustausch** und wahrscheinlich sind Thonerde und Kieselsäure hierbei von gleicher Bedeutung. — 5) Ein Boden, der seine Absorptionskraft durch Behandlung mit kochender Salzsäure verloren, erhält dieselbe nicht wieder durch Behandlung mit Natrium-, Calciumcarbonat oder Calciumchlorid. Sind Calciumcarbonat und Kaliumchlorid zusammen vorhanden, so äussert der Boden gegen die alkalischen Carbonate eine geringere Absorption, als wenn Calciumcarbonat und Natrium- oder Kaliumcarbonat zusammen vorkommen, denn es schwächt das gebildete Calciumchlorid das Absorptionsvermögen des Bodens für alkalische Carbonate.

A. Orth (1) gelangt durch Seine Untersuchung über die *Absorptionskraft* des Bodens und der ihm zunächst sich anschliessenden Formation zu folgenden Resultaten. Es ist vor Allem wichtig, die Oberflächenschichten sowohl, wie auch die geologischen Formationen in ihrem Einfluss bei geologischen und praktischen Fragen zu berücksichtigen. Die Fruchtbarkeit des Bodens hängt in complicirter Weise von verschiedenen Umständen ab, doch giebt die Bestimmung der Stickstoffabsorption ein ausgezeichnetes Mittel ab zur Beurtheilung eines in der Bodenbeschaffenheit stattfindenden Wechsels, insbesondere aber tritt eine etwaige Verminderung oder Vermehrung von Thon, Eisen und Humus deutlich zu Tage. Die analytischen Resultate für sich allein lassen häufig nur einen sehr unsichern Schluss zu, während die Methode der Absorption bei vielen Bodenarten einen etwaigen Wechsel in ihrer Beschaffenheit rasch und leicht erkennen lässt.

P. Armsby (2) wird durch Seine Untersuchungen über die *Absorptionskraft* des Bodens für Basen zu folgenden Schlüssen geführt. Es ist die Bodenabsorption für Basen in einem zwischen den angewandten Salzen und den Kieselsäurehydraten des Bodens statthabenden Umsatz begründet; doch ist diese chemische Umsetzung keine vollständige und hängt ihre Grenze von der Con-

(1) Landw. Vers.-Stat. 22, 49. — (2) Landw. Vers.-Stat. 21, 397.

centration der angewandten Lösung und von dem Verhältnisse des Volumens derselben zu dem Gewicht des Bodens ab. Die Ursache zu der begrenzten Umsetzung ist in dem Streben der betreffenden Substanzen, die ursprünglichen Verbindungen zu regeneriren, begründet und die thatsächliche Absorption indicirt den Punkt, bei welchem die beiden hier vorliegenden Prozesse sich das Gleichgewicht halten.

Truchot (1) beobachtete, daß mit der Zunahme der Fruchtbarkeit vulkanischer *Bodenarten* auch ihr Gehalt an Phosphorsäure ein größerer ist, während der Alkaligehalt der verglichenen Bodenarten auf deren Fruchtbarkeit von keinem Einfluß zu sein scheint.

W. Kalmann und F. Böcker (2) veröffentlichten die Resultate Ihrer Untersuchungen über den Einfluß von *Gypslösungen* auf den Boden.

G. Weise (3) theilt in einer Abhandlung über die *Silicate* des *Muschelkalkes* und ihre Bedeutung für die *Bodenbildung* eine Reihe von Analysen der im Muschelkalk bei jenem gefundenen Silicate mit.

Ueber die Einwirkung der *Phosphorsäure* auf *Calciumcarbonat* sind von H. Ritthausen (4) Versuche angestellt worden, woraus erhellt, daß größere Dichte des kohlens. Calciums die Einwirkung gelöster Phosphorsäure wesentlich verlangsamt, daß aber gleichzeitig anwesende Kohlensäure die Bildung von Phosphat befördert und daß alle *Mergel* sich gegen Phosphorsäurelösungen verhalten wie gefälltes kohlens. Calcium.

Ueber den *Kohlensäuregehalt* des bewaldeten und unbewaldeten Bodens sowie der darüber stehenden Luft sind von Ebermayer (5) Untersuchungen angestellt worden, die ergeben haben, daß die Luft im Walde während des Sommers wenigstens eben so reich an Kohlensäure ist, wie die außerhalb desselben, daß ferner im Sommer bewaldeter Boden bei weitem

(1) Ann. chim. phys. [5] 13, 264. — (2) Landw. Vers.-Stat. 22, 249. — (3) Landw. Vers.-Stat. 22, 1. — (4) Landw. Vers.-Stat. 22, 401. — (5) Landw. Vers.-Stat. 22, 64.

ärmer an Kohlensäure ist als unbewaldeter und daß Wiesenland bis zu einer Tiefe von 0,5 m etwa sechsmal mehr und in einer Tiefe von 1 m fünfmal mehr Kohlensäure als unbewaldeter Boden einschließt, daß mit Zunahme der Temperatur der Kohlensäuregehalt des Bodens im Wiesenland bei weitem rascher als im Waldland wächst, daß endlich die Kohlensäure nur sehr langsam zu diffundiren scheint, insofern der Unterschied des Kohlensäuregehaltes von zwei sehr nahe liegenden Stellen oft sehr erheblich ist. Es sind diese Verschiedenheiten begründet im Temperaturunterschiede des Bodens während des Sommers, in der größeren Porosität des Wiesenbodens und in der innigeren Mischung der vegetabilischen Substanzen bei cultivirtem Boden; jedenfalls aber hat der geringere Gehalt des Waldbodens an Kohlensäure eine langsamere Zersetzung der vorhandenen Silicate und ein demgemäß langsameres Wachsen der Futterpflanzen auf dem Waldboden zur Folge. Aus demselben Grunde wird auch Waldboden auf den Kohlensäure- und Kalkgehalt des Quellwassers von geringerem Einfluß als cultivirter Boden sein.

P. Hässelbarth (1) findet auf Grund einer sehr eingehenden Untersuchung über die für die *Gerste* geeignete Verbindungsform des *Stickstoffs*, daß die größte Stickstoffmenge bei einer Maximalerzeugung der Trockensubstanz dann von der Pflanze aufgenommen wird, wenn derselben der Stickstoff entweder in Form von Nitraten, oder unter solchen Bedingungen, daß Nitrate sich bilden konnten, zugeführt wurde.

Es lassen sich nach H. Pellet (2) die im *Boden* vorkommenden *Salze* scheiden in solche, deren Bestreben es ist, gegen die Oberfläche zu steigen und solche, die in den Untergrund sinken. Zur Entscheidung dann, zu welcher von diesen beiden Klassen eine Substanz zu zählen ist, füllt man in eine Glasröhre eine etwa 16 cm hohe, 2 Proc. des betreffenden Salzes enthaltende Sandschicht ein und fügt 20 ccm Wasser zu. Nach 36 Stunden untersucht man die oberste und unterste Schicht dieses

(1) Landw. Vers.-Stat. 21, 363. — (2) Compt. rend. 88, 1200.

Sandcylinders. Aus einer Reihe in dieser Weise angestellten Versuche ergibt sich, daß die *Magnesiumsalze* sich gleichmäßig in der Sandschicht vertheilen, daß dagegen das *Calciumsuperphosphat* mit großer Schnelligkeit an die Oberfläche steigt. Uebrigens ist die Vertheilung der Salze auch erheblich durch die Natur des Boden und durch die Verdampfungsverhältnisse an der Oberfläche desselben beeinflusst. Wegen weiterer Einzelheiten möge auf die Abhandlung selbst verwiesen sein.

Mittheilungen aus einem Bericht von Grüneberg (1) über die *Fabrikation von Kunstdünger, Potasche und Salpeter* bringt die unten gegebene Quelle.

---

#### Animalische Nahrungsmittel und Abfälle.

Zur Conservirung animalischer und vegetabilischer *Nahrungsmittel* giebt C. Morfit (2) folgendes Verfahren. Man entfernt zunächst das in den betreffenden Substanzen enthaltene Wasser so vollständig wie möglich und ersetzt dann dieses durch Gelatine. Nach nunmehriger Trocknung zeigen derartig behandelte Substanzen vollständige Widerstandsfähigkeit gegen klimatischen Temperaturwechsel und halten sich, wenn der Sauerstoff fern bleibt, lange Zeit unzersetzt. Zur Conservirung von *Milch* nach diesem Verfahren wird eine Gallone frischer Milch versetzt mit einem Pfund Gelatine, bis zur Gallerte eingedampft, diese getrocknet, von Neuem in einer zweiten Gallone frischer Milch gelöst, die nach abermaliger Eindampfung und Trocknung mit einer dritten, vierten und endlich achten Gallone Milch derselben Operationsfolge unterworfen wird, so daß schließlich das eine Pfund Gelatine die Bestandtheile von 8 Gallonen Milch gegen das Verderben schützt.

(1) Chem. Ind. 1878, 328. — (2) Chem. News 38, 221; Chem. Ind. 1878, 289.

G. Musso (1) findet, daß in der *Kuhmilch Sulfate* und *Sulfocyanate* enthalten sind.

Nach R. Schreiner (2) ist der eigenthümliche Geruch gekochter *Milch* in einem leicht durch Bleipapier nachzuweisenden Gehalt an *Schwefelwasserstoff* begründet. Bezüglich weiterer Angaben, insbesondere der für das Gerinnen erforderlichen Säuremengen möge auf die Abhandlung selbst verwiesen sein.

A. Wynther Blyth (3) unterwarf die Umwandlung der in *Milch* und *Käse* vorkommenden *Albuminkörper* zu Fetten einer nähern Untersuchung und bringt deren Resultate zur Veröffentlichung.

Eine kritische Abhandlung über den Werth der *Milchproben* veröffentlicht Skälweit (4). Er empfiehlt insbesondere die Hoppe-Seyler'sche Methode (5), vor allem die indirecte gewichtsanalytische Methode.

Apparate zur Werthbestimmung der *Milch* sind von Feser und H. Geißler (6) construiert worden.

Th. Taylor (7) bedient sich zur Unterscheidung der *Butter* vom Oleomargarin des polarisirten Lichtes.

Nach den Untersuchungen von A. Dupré (8) enthält unverfälschte *Butter* im Durchschnitt 87 bis 88 Proc. in Wasser unlösliche und 5 bis 5,3 Proc. in Wasser lösliche Fettsäure. Er beschreibt außerdem ein Verfahren zur Analyse des Butterfettes.

Zur Herstellung *künstlicher Butter* wird von H. Mège (9) folgendes Verfahren empfohlen. Man zerdrückt zunächst das frische Fett mit Walzen, die zeitweise zum Zweck der Entfernung des anhaftenden Fettes von Dampf durchströmt werden. Dem in ein Wassergefäß einfallenden Fett setzt man nun für je 200 kg einen zerkleinerten Schafmagen zu, zugleich mit einer dem natürlichen Verdauungssaft entsprechenden Menge Salzsäure und Natriumphosphat, die man während einer Stunde bei höchstens

(1) Ber. 1878, 154 (Corresp.). — (2) Chem. Centr. 1878, 588. — (3) Anal. 2, 280. — (4) „Wider die Nahrungsfälscher“ 1878, 51. — (5) JB. f. 1877, 1088. — (6) Chem. Centr. 1878, 818 u. 656. — (7) Dingl. pol. J. 280, 98. — (8) Chem. Centr. 1878, 628. — (9) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 905; Dingl. pol. J. 280, 229.



45 bis 50° auf das Fottgemisch einwirken läßt. Es soll dann in Folge dieser künstlichen Verdauung ein gelbes flüssiges Fett von angenehmem butterartigem Geruch an die Oberfläche treten. Man zieht dasselbe ab und versetzt es bei 45° mit  $\frac{1}{4}$  Proc. Kochsalz, wodurch noch etwas ihm anhaftendes Ferment abgeschieden wird. Nach erfolgter Klärung läßt man nun bei 25° krystallisiren, preßt den hierbei flüssigen Theil ab, mischt diesen dann bei 20° in noch flüssigem Zustand in einem Butterfals mit 0,2 bis 20 Proc. Rahm, dem  $\frac{1}{1000}$  Natriumdicarbonat und  $\frac{1}{100}$  Kohlenzucker zugesetzt worden ist. Die Masse wird wie gewöhnlich gebuttert, durch Walzen zerquetscht und schließlich geformt. Die bei 25 Proc. abgepresste feste Substanz wird gebleicht und kommt als Stearin in den Handel.

F. v. Heyden (1) macht Mittheilungen über die Verwendbarkeit der *Salicylsäure* zur Conservirung der *Milch* und *Butter*.

J. Eckart (2) conservirt mit bestem Erfolg *Fische* und andere *Fleischnahrungsmittel* in der Weise, daß Er dieselben während 15 Minuten dem hydraulischen Druck einer schwachen Lösung von *Salicylsäure* aussetzt; die so imprägnirten Massen werden mit Gelatine übergossen und in den Handel gebracht. Sie sollen nach Mittheilungen F. v. Heyden's (3) trotz ihres *Salicylsäure*gehaltes zu menschlicher Nahrung vollkommen geeignet sein.

---

#### Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle.

H. Eilsfeldt (4) kommt durch Seine Untersuchungen über den Einfluß des Dextrangehaltes der *Rohrzucker* auf deren Rendementsermittlungen nach dem Scheibler'schen (5) Verfahren zu dem Schluß, daß das Dextran ungelöst bei dem Rohrzucker

(1) *Oesterl.* vom Mai 1878. — (2) *Industriebätter* 1878, 235. — (3) *Diag. pol. J.* 229, 376. — (4) *Chem. Centr.* 1878, 696. — (5) *J.B. L.* 1877, 1080.

bleibt und dessen Rendementsziffer zu hoch gefunden werden muß, wenn ihm Dextran anhängen sollte.

H. Pellet (1) untersuchte die Einwirkung verschiedener Substanzen auf den *krystallisirbaren Zucker* und fand, daß verdünnte Lösungen desselben unter dem Einfluß von Zeit und Wärme sich rascher als concentrirte ändern, daß ferner die Anwesenheit von Glucose die Umwandlung des Zuckers in Glucose begünstige und zwar um so mehr, je reichlicher sie vorhanden ist. In concentrirten Zuckerlösungen dagegen ist die Glucose ohne Wirkung. Es hat sich ferner ergeben, daß Mineralsalze bei gewissen Temperaturen auf den Zucker stark einwirken, wogegen organische Salze von nur geringer Wirkung sind.

H. Morin (2) veröffentlicht Seine Beobachtungen über die Veränderungen, welche der Rohrzucker bei einer Hitze von 100° und darüber erleidet.

Maumené und Cail (3) suchen die Thatsache, daß *Invertzucker* stärker süßt als der *Rohrzucker*, industriell zu verwerthen und befolgen hierzu folgendes Invertirungsverfahren. Man löst den zu invertirenden Zucker in verzinnten oder versilberten Kesseln mit seinem 4fachen Gewicht Wasser unter Zusatz von 1 bis 2 Tausendstel Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht. Man kocht nun bis das Maximum der Linksdrehung 38° erreicht ist; man neutralisirt dann mit Baryumcarbonat, filtrirt und concentrirt die Lösung im Vacuum, wobei, wenn der angewandte Zucker salzfrei war, ein sehr wohlschmeckender, wenig gefärbter Syrup resultirt. War der Zucker salzhaltig, so behandelt man das Product mit Alkohol so lange, bis derselbe 80grädig wird, wobei die schwefelsauren Salze zurückbleiben. Die Lösung liefert dann, im Vacuum eingedampft, ebenfalls ein reines süßes Product. Es kann nach diesem Verfahren aller Rohrzucker in zwei süßenden Antheilen gewonnen werden, weil

(1) Chem. Centr. 1878, 472. — (2) Compt. rend. 88, 1083. — (3) Chem. Centr. 1878, 708.

der invertirte Theil aus den Presslingen, dem Schlamm und der Knochenkohle leicht vollkommen abzuscheiden ist.

S. H. Johnson (1) unterwirft zur Gewinnung von *Glucose* aus Getreide, beispielsweise *Reis*, diesen der Imprägnirung mit einer 2 procentigen Salzsäurelösung, wäscht dann mit Wasser ab, imprägnirt nochmals mit Säure, behandelt dann mit Dampf bis zur Verflüssigung der Masse, neutralisirt mit Kreide und dampft ein.

A. Drevermann (2) zersetzt den *Zuckerkalk*, wie er nach dem Scheibler'schen Verfahren durch Behandlung der Melasse mit Kalk resultirt, statt mit Kohlensäure (ein Verfahren, welches manche Schwierigkeiten bietet) mit einer concentrirten Magnesiumsulfatlösung. Der etwa vorhandene mehrbasische Zuckerkalk wird hierbei in zweckmäßiger Weise zuvor in Kalk und einfach-basischen Zuckerkalk zerlegt und diese Lösung mit Magnesiumsulfat umgesetzt. Der entstehende Niederschlag von magnesiahaltigem Gyps kann als Dünger verwandt werden.

J. M. Bachet und J. D. Savalle (3) führen das Stärkemehl durch Einwirkung von Kohlensäure in *Dextrin* und *Stärkezucker* über.

Nach Erfahrungen von Clouet und den selbstständigen Beobachtungen Ritter's (4) soll der *Stärkezucker* fast stets 0,0086 = 0,1094 g *Arsen* im Kilo enthalten und zwar in Folge der Verwendung arsenhaltiger Schwefelsäure bei der Fabrikation dieses Zuckers. Clouet meint, daß auch der Arsengehalt des mit Fuchsin behandelten *Weins* nicht auf dieses, sondern auf den bei der Weinfabrikation zum Färben verwandten *Caramel* zurückzuführen sei, sofern derselbe ebenfalls aus arsenhaltigem Stärkezucker gewonnen wird.

Fr. Anthon (5) findet gelegentlich Seiner Versuche über die Verbesserung von geringeren Sorten von *Stärkezucker*, daß,

(1) Ber. 1878, 1890; D. R. P. Nr. 1846. — (2) Chem. Ind. 1878, 414. — (3) Ber. 1878, 1702; D. R. Pat. Nr. 1887. — (4) Industriellblätter 1878, 870. — (5) Organ d. Centralvereins der Rübensuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn 1878, 857.

wenn Knochenkohle nach der Neutralisation des Syrups durch Kreide angewandt wird, die Neutralisation vervollständigt wird, wogegen bei deren Anwendung vor der Kreide schlechte Entfärbung und schwache Klärung resultirt und die neutralisirende Kraft der Kreide geschwächt wird.

Wichelhaus (1) brachte einen sehr umfassenden Bericht über die Arbeit der Versuchsanstalt des Deutschen Reiches für *Zuckerraffination*. Es verfolgt dieselbe den Zweck, das Verhältniß, in welchem der durch das Scheibler'sche Verfahren (2) gefundene theoretische Gehalt an Krystallzucker zu dem in einem rationellen Raffinationsproceß zu erzielenden Ausbringen als solchem besteht, festzustellen. Außerdem sollte die Richtigkeit des von der Steuerbehörde angewandten Polarisationsverfahrens geprüft werden. Zahlreich angestellte Versuche haben ergeben, daß das Scheibler'sche Verfahren in Uebereinstimmung mit älteren Erfahrungen bei Anwendung der Essigsäure als Auswaschflüssigkeit und darauf folgender Polarisirung der zu empfehlende und sichere Arbeitsmodus ist. Ferner hat sich bei den in fabrikatorischem Maßstabe ausgeführten Versuchen gezeigt, daß bei gleicher Qualität der aus demselben Rohzucker erzielten Producte die Form, in dem dieselbe gewonnen wird, auf die Höhe der Ausbeute von Einfluß ist, insofern dieselbe eine maximale wird bei der Gewinnung mehlförmiger weißer Waare, eine mittlere, wenn der Zucker auf Brode und eine kleinste, wenn er auf Platten gearbeitet wurde. Der mittlere Fabrikationsverlust berechnet sich auf Grund der gewonnenen Daten auf 3,33 bis 4 Proc. der nach dem Scheibler'schen Verfahren ermittelten, zur Fabrikation gebrachten reinen Zuckermenge. An diesen Bericht schlossen sich noch kritische Bemerkungen von Lange, Schulz u. a. w. und Erwiderung darauf nebst Darlegung der Herren Hegelmaier, W. Förster und A. W. Hofmann bezüglich der Berechnungsweise der

(1) *Neue Zeitschr. für Rübenzuckerindustrie* 1876, 177 bis 318. — (2) *JB.* f. 1872, 1080.

gewonnenen Resultate. Ferner schlossen sich hieran einige im Verlauf dieser Arbeit gewonnene Nebenergebnisse und zwar A. bezüglich der Mischung von Rohzucker unter Anwendung des Carr'schen Desintegrators; B. bezüglich der Zubereitung der Knochenkohle; C. bezüglich der Raffination und D. bezüglich der Wirkung der Reinigung mittelst Baryumcarbonat und Phosphorsäure.

Sickel (1) findet, daß durch einen passenden Zusatz von absolutem Alkohol zum *Rübensaft* das Rotationsvermögen der Nichtzuckerstoffe beseitigt werden kann, während die optischen Eigenschaften der *Saccharose* unberührt bleiben. Die Einzelheiten mögen in der unten gegebenen Quelle nachgesehen werden.

H. Eilsfeldt und O. Follenius (2) haben nachgewiesen, daß die im *Rübensaft* neben der *Saccharose* enthaltenen Substanzen, welche die Bestimmung des erstern auf optischem Wege zu einer unsicheren machen, optisch unwirksam und zum Theil auch gänzlich zerstört werden durch Zusatz einer alkalischen Kupferlösung; denn es werden Dextrose und Invertzucker oxydirt, Asparagin und Asparaginsäure in optisch-inactive Verbindungen übergeführt, Aepfelsäure als unlösliches basisches Kupfersalz ausgeschieden, die Rübgummilösung erzeugt einen voluminösen Niederschlag. Nach Zusatz von Essigsäure, 10 cem Bleiacetat und eben so viel Ferricyankalium resultirt ein optisch-inactives Filtrat, auch Dextrin verhält sich ebenso. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens möge auf die Abhandlung selbst verwiesen sein.

H. Briem (3) schließt aus Seinen Untersuchungen über den Aschengehalt der *Rübensäfte*, welcher von 0,4 bis 1,4 schwankt, daß mit dem steigenden Nichtzuckerquotienten auch der Aschengehalt des Rübensaftes steigt und daß dem steigenden Reinheitsquotienten eine Abnahme des Aschengehaltes entspricht.

(1) Zeitschr. des Vereins für Rübensuckerindustrie des deutschen Reichs 1877, 779. — (2) Zeitschr. d. Vereins für Rübensuckerindustrie des deutschen Reichs 1877, 728. — (3) Dingl. pol. J. 282, 189.

E. Löwig (1) bewirkt die Scheidung des *Rübensaftes* statt mit Kalk, den Er für schädlich hält, weil derselbe im Verein mit stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Saftes zur Melassebildung Anlaß gebe, mit Hilfe von *Thonerdehydrat*, die nach Seinem Verfahren dargestellt, noch in feuchtem Zustande mit dem Saft angerührt und bis zum Aufwallen erhitzt wird. Hierbei scheidet sich bei 40° eine dicke schwarze Decke ab, unter welcher der Saft klar abgezogen werden kann. Er besitzt nun große Haltbarkeit und soll nach wochenlangem Stehen noch dasselbe Polarisationsvermögen zeigen. Zur Regeneration der benutzten Thonerde wird dieselbe mit Aetzkalk vermischt, schwach geglüht und das Glühproduct mit Salzsäure zerlegt.

O. Kohlrausch (2) findet auf Grund einer Reihe von Versuchen mit dem Löwig'schen (3) *Scheidungsverfahren*, daß demselben durch die voluminöse Beschaffenheit des mit der Thonerde resultirenden Scheideschlammes nicht unerhebliche fabrikatorische Schwierigkeiten entgegenstehen.

A. Drevermann (4) bewirkt die Abscheidung des in der *Melasse* noch enthaltenen krystallinischen *Zuckers* durch Fällung desselben nach dem Vorgange von Scheibler zunächst mit Kalk und Elutiren mit Alkohol. Statt dieses Saccharats aber, wie Scheibler dies gethan, durch Kohlensäure zu zersetzen, bewirkt Er dessen Zerlegung durch eine Lösung von Magnesiumsulfat, wodurch unter Abscheidung von Gyps und Magnesiumoxydhydrat, welches zugleich noch die Farbstoffe der Melasse aufnimmt, der Zucker frei wird. Man hat hierbei darauf zu achten, daß die Flüssigkeit alkalisch und sonach etwas Kalksaccharat unzersetzt bleibt, wodurch die Zuckerlösung, welche man mit Hilfe einer Filterpresse von den Niederschlägen scheidet, vor dem Verderben geschützt ist.

(1) Zeitschr. des Vereins für Rübensuckerindustrie des deutschen Reichs 1878, 249. — (2) Dingl. pol. J. 323, 350. — (3) Siehe diese Seite. — (4) Chem. Ind. 1878, 214.

V. Gayon (1) wird durch Seine Untersuchungen über die Natur der in den *Colonialsuckern* und *Melassen* enthaltenen inactiven *Glucose* zu dem Schluß geführt, daß dieselbe in Uebereinstimmung mit Dubrunfaut (2) als eine Mischung von links- und rechtsdrehendem Zucker anzusehen ist. Des Weiteren hat sich ergeben, daß die *Glucose* der *Melasse* durch Gährung in Alkohol umzuwandeln ist, worauf dann neue Mengen von krystallisirbarem Zucker aus der *Melasse* abzuscheiden sind.

Nach Zenisek (3) ist der in der *Melasse* enthaltene Zucker zu gewinnen, wenn man die Nichtzuckerstoffe derselben durch eine verdünnte Lösung von Kieselflußsäure und Tannin in der Kälte ausfällt. Der entstehende schwarze Niederschlag wird durch eine Filterpresse von der braunen Zuckerlösung geschieden und dieselbe von etwa der Concentration des Rübensaftes im Scheidekessel weiter behandelt.

J. W. Gunning (4) glaubt die Thatsache, wonach 20 Proc. Wasser der *Melasse* 30 Proc. Zuckerbestandtheile und 50 Proc. Zucker in Lösung zu halten vermögen, durch die Annahme erklären zu können, daß die *Melasse* ihre Natur der Anwesenheit von bestimmten chemischen, weder durch Krystallisation, noch durch schwächere chemische Einwirkungen zu zerstörenden Verbindungen des Zuckers mit Kali und mit einigen carbonsauren Kalisalzen verdankt.

Reinecke (5) veröffentlicht Seine Erfahrungen über das zur Ermittlung des Werthes der Knochenkohle auf die Anwendung des Stammer'schen Chromoskops sich gründende Verfahren.

Dantine (6) beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des

(1) Nevole's Zeitschr. für Zuckerindustrie in Böhmen 1878, 118 —

(2) JB. f. 1869, 1111. — (3) Nevole's Zeitschr. für Zuckerindustrie in Böhmen 1878, 45. — (4) Chem. Centr. 1878, 790. — (5) Organ des Centralvereins für Rübensuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn 1878, 711. — (6) Organ des Centralvereins für Rübensuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn 1878, 192.

**Dreibasisch-phosphorsauren Kalkes** in der Knochenkohle. Es kommt dasselbe im Wesentlichen darauf zurück, daß man die Kohle mit einer Salzsäure von bekannter Concentration auslaugt und durch aräometrische Untersuchung der erhaltenen Lösung auf die Menge des in Lösung gegangenen kohlensauren und dreibasisch-phosphorsauren Kalkes schließt. Die Methode setzt voraus, daß nur ein dreibasisches Kalkphosphat in der Kohle sich finde.

A. Klauf's (1) findet durch Controlversuche, daß dieses Verfahren nur in einer beschränkten Anzahl von Fällen correcte Resultate ergibt, wogegen Dantine dies bestreitet.

J. Stollár (2) hat Versuche über die Verwerthung der *Roskastanie zur Stärkefabrikation* angestellt und gefunden, daß die besten Resultate erhalten werden, wenn man die zu halbfedem Mehl zermahlenden Kastanien mit Wasser, welches 1 Proc. Natriumsulfit enthält, einteigt, nach einstündigem Stehen mit reinem Wasser anrührt und dann durch ein feines Sieb schlägt. Die gut aussehende Stärke setzt sich rasch ab. Da jedoch die Roskastanien 12 bis 14 Proc. Dextrin enthalten und diese mit der länger suspendirten Faserstärke im ersten Waschwasser sich befinden, so empfiehlt sich, dasselbe in der Brennerei als Einmischwasser zu verwenden. Uebrigens lassen sich auch die Roskastanien ganz im Interesse der Brennerei verwenden; ihre Stärke geht sogar schon mit Malz und ohne Mitwirkung von Schwefelsäure die Verzuckerung ein.

In einer Abhandlung über die bei der *Stärkefabrikation* zu gewinnenden Rückstände zeigt Thénius (3), daß durch Eindampfen des zur Einweichung des Weizens dienenden Wassers 2,09 Proc. eines Extractes in Form von hellbraunem, dem Malzextract ähnlichen Syrup gewonnen wird; es besteht derselbe zu 25 Proc. aus einem Gemisch von schwefels. und phosphors. Chloralkalien und zu  $\frac{3}{4}$  aus reinem Extract. Es soll sich der-

(1) Organ des Centralvereins für Rübensuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn 1878, 616 u. 816. — (2) Organ des Centralvereins für Rübensuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn 1878, 667. — (3) Chemikerzeitung 1878, 150.



selbe vortrefflich zur Viehfütterung, aber auch zur Brothbereitung eignen. Selbst an Stelle von Malzextract soll dieses Product, wenn die Salze abgeschieden worden, zu hygienischen Zwecken vortheilhaft verwendet werden.

G. Sinner (1) hat auf Grund der in der Spiritusfabrikation gemachten Beobachtung, daß durch hochgespannten Dampf 5 Proc. der Stärke mehr als nach dem gewöhnlichen Verfahren aufgeschlossen werden, eine Methode zur Bearbeitung von ungeschrotetem *Mais* durch gespannten Dampf zum Zweck der *Prefshefefabrikation* ausgebildet.

M. Bachet und D. Savalle (2) führen *Stärkemehl* durch *Einwirkung von Kohlensäure* auf dasselbe und zwar unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur in *Dextrin* oder *Traubenzucker* über.

Zur Scheidung des *Klebers* von der *Getreidestärke* verwendet J. v. Hirsch (3) Kochsalz, dessen Lösung die Eigenschaft hat, in der Kälte schon Kleber aufzulösen. Man setzt nun der Getreidemaische nach vollendeter Zuckerbildung durch das *Malz* 2 bis 4 Proc. der Kleie an Kochsalz zu und füllt nun wie gewöhnlich auf den Kühler. Die Maische ist so vollkommen gegen Essigbildung geschützt und wird zugleich mehr Hefe sowie ein vorzügliches Futtermaterial gewonnen. — Man kann nun mit Rücksicht auf dieses bedeutende Lösungsvermögen des Kochsalzes für den Kleber beim Einmaischen besser in folgender Weise operiren. Man versetzt, nachdem zuvor der Proteingehalt des Getreideschrotes ermittelt worden ist, dasselbe mit seinem 5 bis 12fachen Gewicht kalten Wassers, in welchem 3 bis 6 Proc. vom Schrotgewicht an Chlornatrium aufgelöst sind. Nach 24 stündigem Stehen zieht man die klare Kleberlösung ab, während Stärkemehl, Kleberstärke und Pflanzenfaser zurückbleiben. Der Kleberlösung fügt man nun zum Zweck der *Hefebildung* eine angemessene Menge Zucker hinzu und füllt sie in

(1) Zeitschr. für Spiritusindustrie 1878. — (2) Chem. Ind. 1878, 269. — (3) Chem. Ind. 1878, 288; Dingl. pol. J. 220, 869.

flache, Bierkühlern ähnliche Gefäße ab, worin die Hefebildung sowohl nach der Oberfläche wie nach dem Boden hin sehr rasch eintritt. Nach dem Abzapfen der Flüssigkeit bleibt dann eine haltbare, stark treibende Oberhefe.

Durch Untersuchung über die *diastatische* Wirkung des *Malzes* auf *Stärkekleister* bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlensäure kommt M. Baswitz (1) zu folgenden Resultaten. Die zuckerbildende Kraft der Diastase wird durch die Kohlensäure unterstützt, zugleich wird mehr Zucker als bei Kohlensäure am Schluß gebildet. Das Maximum der Zuckerbildung wird in beiden Fällen nach  $2\frac{1}{2}$  bis 4 Stunden erreicht. Die Anwesenheit gespannter Kohlensäure scheint die Zuckerbildung zu beeinträchtigen und geringe Mengen von Milchsäure scheinen die unterstützende Wirkung der Kohlensäure aufzuheben. Bei der Verzuckerung selbst ist eine starke Absorption der Kohlensäure beobachtet worden.

N. Bunge (2) glaubt auf Grund Seiner Versuche über die Natur des *Rübengummi*, dieses als einen bestimmten individualisirten Körper und zwar als ein Isomeres der *Cellulose* ansehen zu müssen. Er hält dafür und dies namentlich gestützt auf die Versuche von Feltz (3), daß das Rübengummi durch eine eigenthümliche Gährung aus dem Zucker entstanden sei.

Ein Verfahren zur Darstellung von *Dextrin* und *Traubenzucker* enthaltenden *Mehlpräparaten* ist F. Frerichs, H. Boie und H. Stromfeld (4) patentirt worden.

B. Jegel (5) zeigte durch Analyse von *Mehlproben*, welche auf verschiedenen harten Steinen gewonnen worden waren, daß der sich einmischende Mühlsteinstaub von 0,02 bis 0,158 und die Asche von 0,8 bis 1,33 Proc. schwanken kann. Außerdem

(1) Ber. 1878, 1448. — (2) Organ des Centralvereins für Rübensuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn 1878, 40; vgl. Durin, JB. f. 1876, 947. — (3) Siehe die JB. f. 1876, 1187 angeführte Abhandlung. — (4) Chem. Ind. 1878, 122; Chem. Centr. 1878, 482. — (5) Dingl. pol. J. 222, 476.

beobachtete Er, daß auf dem immer dunkel gefärbten Staub zuweilen eine hellblaue, fest zusammenhängende Schicht sich absetzt, die sich unter dem Mikroskop als eine aus runden Zellen bestehende chromogene Alge darstellt. Mehle, welche diese Alge enthalten, zeigen einen auffallenden groben Geschmack.

Nach den von Skalweit (1) veröffentlichten Erfahrungen des Untersuchungsamtes für Lebensmittel in Hannover kommen Verfälschungen des *Mehls* mit anorganischen Stoffen verhältnismäßig selten vor. Ihm selbst sind nur drei Fälle der Art begegnet, von denen zwei auf Verfälschung mit *Gyps* (8 und 13 Proc.) und einer auf Verfälschung mit mehreren Proc. *Kochsalz* und *phosphorsauren Alkalien* zurückkommt. Als schärfste Probe auf *Alaun* im Brot empfiehlt Er die von Carter-Maffat angegebene Betupfung mit Campecheholzinctur. Zur Ermittlung etwa zugesetzten *Kupfers* ist die Einäscherung von 50 g Brot erforderlich. In der Regel aber zeigte sich das zur Untersuchung gebrachte Mehl nicht verfälscht, sondern verdorben.

Dunin v. Wassowicz (2) berichtet von dem Falle einer *Mehlverfälschung*, in welchem dasselbe zur Hälfte aus Weißbohnenmehl bestand.

Abhandlungen über die Denaturirung des *Alkohols* bringen G. Krämer und H. Gericke (3).

M. Stumpf (4) gelangt durch Seine Untersuchungen über die *Säurebildung* in der *Kornschlempe* zu dem Resultat, daß dieselbe in der Kälte auf einen Gehalt der Schlempe an Kugel- und Stäbchenbakterien zurückzuführen ist.

M. Mercker (5) bespricht die Darstellung der *Schlamphefe* im Anschluß an Mittheilungen Delbrück's über diesen Gegenstand.

O. Cech (6) veröffentlicht Notizen über die russische *Methbrauerei*.

(1) Dingl. pol. J. 227, 571. — (2) Chem. Centr. 1878, 87. — (3) Chem. Ind. 1878, 88. — (4) Dingl. pol. J. 227, 412. — (5) Zeitschr. für Spiritusindustrie 1878, Nr. 7. — (6) Dingl. pol. J. 227, 895.

In dem von C. Jacobsen (1) erstatteten Bericht über die Arbeiten in dem Carlsberger Brauereilaboratorium finden sich folgende Abhandlungen: I. Ueber das Verhalten der *Bierwürze* gegen polarisirtes Licht und über die während der Gährung in ihr eintretende Aenderung von J. Kjeldahl. Es kommt Derselbe zum Schluß, daß bei Beginn der Gährung das beobachtete Drehungsvermögen zwischen dem der Glucose und Maltose liegt und in einem späteren Stadium zwischen dem der Maltose und dem des Dextrins, so daß der Zucker der Würze sich wahrscheinlich aus diesen drei Substanzen zusammensetzt, die vielleicht wieder eine zusammengehörige Reihe von verschiedenen Hydraten des Kohlenstoffs darstellen. II. Von Demselben zwei Abhandlungen über die Bestimmung des Extractes und des Alkohols im Bier. III. Eine Untersuchung von Rasmus Pedersen über einige Umstände, welche das Wachsthum der Unterhefe des *Saccharomyces cerevisiae* beeinflussen, dann von demselben Verfasser eine Untersuchung über den Einfluß der atmosphärischen Luft auf den Gährungsverlauf der Würze, und endlich noch eine Untersuchung über den Einfluß der Temperatur auf die Kohlensäureentwicklung der im Dunkeln keimenden Gerste.

Nach Beobachtungen von Paul Müller (2) über die Gährung der *Bierwürze* findet man häufig *Biere*, deren erste Gährung normal verlief, bei denen jedoch nach einigen Wochen zahlreiche *Milchsäurefermente* nachzuweisen sind. In solchem Falle bleibt das Bier gut. Eine frische Gährung zeigt eine Hefe ohne Granulation und werden zum Schluß der Gährung die Zellen klar und glänzend, andernfalls ist die Hefe untauglich, denn es verläuft bei einer granulirten, wenig lebenskräftigen Hefe die Nachgährung unregelmäßig. Enthält die Stelltehefe das Pasteur'sche (3) Säureferment, so resultirt zwar ein klares, aber widrig schmeckendes Bier. Nicht selten bildet sich

(1) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet. Kopenhagen 1878 (mit französischem Text). — (2) Zeitschr. für das gesammte Brauwesen 1878, 439. —

(3) Siehe die JB. f. 1877, 1197 erwähnte Abhandlung.

bei Lagerbier, welches im Sommer versendet worden, *Saccharomyces exiguus*, welcher das Bier vorübergehend trübt, ihm aber dauernd einen schlechten Geschmack ertheilt.

R. Günsberg (1) veröffentlicht Seine Erfahrungen über die *Gährungszeit* in den Brennereien.

V. Griefsmayer (2) veröffentlicht eine Untersuchung über den *Säuregehalt* der *Biere*.

In einer zweiten Abhandlung verbreitet sich Derselbe (3) über die Verwendung des Calciumdisulfits in der *Brauerei*.

F. v. Heyden (4) bespricht die Anwendung der *Salicylsäure* in der *Brauerei*; auch A. Schlumberger (5) behandelt denselben Gegenstand.

J. Hanamann (6) untersuchte die böhmische *Bierwürze* und erörtert dabei in kritischer Weise die hierbei befolgten optisch-chemischen Methoden.

Einer längern Abhandlung von C. v. Nägeli und O. Löw (7) über die chemische Zersetzung der *Hefe* möge folgendes Resultat über die Zusammensetzung einer untergährigen *Bierhefe*, nahezu 8 Proc. Stickstoff, entnommen sein :

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| Cellulose mit Pflanzenschleim . . . . .           | 37 |
| Proteinstoffe : a. gewöhnliches Albumin . . . . . | 36 |
| b. leicht zersetzbare Proteinstoffe . . . . .     | 9  |
| Peptone durch Bleiessig fällbar . . . . .         | 2  |
| Fett . . . . .                                    | 5  |
| Asche . . . . .                                   | 7  |
| Extractivstoff . . . . .                          | 4  |

100.

Der Cellulosegehalt der Hefe ist hiernach doppelt so groß als er seiner Zeit von Pasteur (8) gefunden wurde.

V. Griefsmayer (9) beschreibt ein für Brauerei geeignetes *Maischverfahren*.

(1) Organ des Centralvereins für Rübensuckerindustrie in Oesterreich-Ungarn 1878, 219. — (2) Dingl. pol. J. 227, 98. — (3) Industrieblätter 1878, 279. — (4) L'acide salicylique etc. Poissy 1878, 14. — (5) Dasselbst. — (6) Zeitschr. für das gesammte Brauwesen 1878, 201. — (7) Ber. 1878, 1687; J. pr. Chem. [2] 17, 408. — (8) Siehe die JB. f. 1877, 1197 erwähnte Abhandlung. — (9) Zeitschr. für das gesammte Brauwesen 1878, 185.

C. Lermer (1) veröffentlicht ausführliche Mittheilungen über den *Maischproceß*. Er kommt zum Schluß, daß die Ergebnisse desselben wesentlich von der Dauer und der Temperatur der Maische abhängen.

H. Hagemann und H. Witter (2) beschreiben ein Verfahren, wonach aus 50 kg Maische nicht wie bisher nur 3 bis  $4\frac{1}{2}$  kg Pilshefe, sondern 9 bis 10 kg derselben zu gewinnen sein sollen.

Eine Reihe von *Bieranalysen* sind von Hilger (3), Frä Elsner (4), Skalweit (5) und E. Geißler (6) ausgeführt worden.

A. Vogel (7) und Skalweit (8) bringen Abhandlungen über die Bestimmung der *Phosphorsäure* im *Bier*.

N. Wilson (9) findet, daß die Bestimmung des *Calciumsulfats* im *Bier* nach dem gewöhnlichen Verfahren nicht auszuführen ist, weil die Anwesenheit der organischen Substanzen die Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum verhindert.

Nach einer Untersuchung von W. Weyl (10) führt das Pasteur'sche Verfahren (11) zur Bestimmung des *Glycerins* im *Bier* mittelst Aetheralkohol zu ungenauen Resultaten, weil einmal den bei der Eindampfung resultirenden erheblichen Extractmassen das Glycerin nicht vollständig zu entziehen ist, weil außerdem auch anderweite Substanzen hierbei in Lösung gehen, welche das zur Wägung gebrachte Glycerin verunreinigen; endlich erheischt der langsam zu führende Verdampfungsproceß sowie auch die schließliche Trocknung des Glycerins im Vacuum einen für technische Analysen sehr erheblichen Zeitaufwand.

(1) Zeitschr. für das gesammte Brauwesen 1878, 297. — (2) Dingl. pol. J. 230, 869. — (3) Zeitschr. für das gesammte Brauwesen 1878, 168. — (4) Ehendasselbst, 219. — (5) „Wider die Nahrungsfälscher“ 1878, 89. — (6) Ein Beitrag zur Frage der Fälschung der Lebensmittel 1878, 12. — (7) Zeitschr. für das gesammte Brauwesen 1878, 325. — (8) Skalweit, JB. d. Untersuchungsamtes für Lebensmittel, Hannover 1878, 28. — (9) Chem. News 33, 197. — (10) Verhandlungen d. Vereins zur Beförderung d. Gewerbeleißes 1878, 74; Dingl. pol. J. 230, 191. — (11) Siehe die JB. f. 1877, 1197 erwähnte Abhandlung.

V. Griessmayer (1) empfiehlt ein Verfahren zur Bestimmung des *Glycerins* im *Bier*, bei welchem man das Hopfenharz zunächst durch Schütteln mit Petroleumäther entzieht, dem Rückstand wird dann mit Hülfe von Aetheralkohol in gewöhnlicher Weise das Glycerin entzogen. — Derselbe (2) verbreitet sich über den *Chlornatrium*gehalt der *englischen Biere*.

A. O. Korschelt (3) bringt eine längere Abhandlung über das japanische *Reiskier*.

G. Kühnemann (4) findet bei Seiner Untersuchung über die flüchtigen und nichtflüchtigen Bestandtheile des *Hopfens*, daß das im Wasserdampf aus dem Hopfen zu verflüchtigende *Hopfenöl* aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoff mit sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen besteht. War der Hopfen geschwefelt worden, so entwickelt das Hopfenöl daraus mit Phosphorsäure Schwefelwasserstoff. Die nichtflüchtigen Hopfenbestandtheile sollen hauptsächlich aus Kohlehydrat, verschiedenen Harzen, einem öligen, bei niedriger Temperatur erstarrenden Kohlenwasserstoff, einem *Gerbstoff*, stickstoffhaltigen Körpern und unorganischen Salzen bestehen.

A. Breithaupt (5) hat ein Verfahren zum Aufbewahren des *Hopfens* ausgebildet, welches im Wesentlichen auf die vorherige Abscheidung des *Hopfenöles* zurückkommt. Dasselbe soll dann mit dem Hopfen bei dem Brauproceß zur Verwendung kommen.

C. Etti (6) hat die Gährung der Bitterstoffe der *Hopfenzapfen* zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht, woraus unter Anderm hervorgeht, daß das *Hopfenharz* eine von dem Hopfenbitter wesentlich verschiedene Substanz ist.

O. Cech (7) veröffentlicht die Resultate einer Arbeit über die Verwendbarkeit des kroatischen wilden *Hopfens* zur Bierbrauerei.

(1) Ber. 1878, 292. — (2) Dingl. pol. J. 229, 444. — (3) Dingl. pol. J. 229, 76. — (4) Chem. Centr. 1878, 578. — (5) Chem. Centr. 1878, 286. — (6) Ber. 1878, 1466. — (7) Allgemeine Hopfenseitung 1878, 497.

C. Neubauer (1) bringt unter Berücksichtigung des Gesetzentwurfes betreffend den Verkehr mit *Nahrungsmitteln* eine Abhandlung über die *Weinbehandlung* in hygienischer Hinsicht.

A. Gautier (2) wird durch Seine Untersuchungen über „umgeschlagenen *Wein*“ zu dem Resultat geführt, daß bei dieser Krankheit des Weins der Alkoholgehalt sich nicht wesentlich vermindert, wogegen Gerbstoff, Farbstoff und Weinstein verändert werden oder völlig verschwinden. Solche Weine enthalten erhebliche Mengen Essigsäure und Milchsäure. Die Krankheit wird hervorgerufen durch einen dem Pasteur'schen Filaments de la tourne sehr ähnlichen Parasiten, der im Absatz der Flaschen in großer Menge, aus dünnen, biegsamen Fäden bestehend, zu beobachten ist.

A. Schlumberger (3) macht Mittheilung über die Conservirung von Most und *Wein* durch Salicylsäure.

Th. Peneau (4) glaubt die Säure der von Ihm untersuchten *Weine* nicht auf den Weinstein allein, sondern auch auf flüchtige Säuren, insbesondere Essigsäure, zurückführen zu müssen. Der Glycerin- und Bernsteinsäuregehalt der Weine soll sich hauptsächlich nach dem stattgefundenen Verlauf der Gährung richten.

M. Buchner (5) findet durch Seine Untersuchungen über etwaige Beziehungen des *Weinsteingehaltes* der *Weine* zu deren *Aschengehalt*, daß nur bei den südlichen Weinen eine bestimmte Beziehung in dieser Richtung vorliegt. Er beobachtete hierbei zugleich, daß durch eine zu weitgehende Temperaturniedrigung dem Wein ein bedeutender, für dessen Geschmack wesentlicher Theil entzogen wird. Namentlich ist es Weinstein, der in großen Mengen sich abscheidet und später nicht wieder in Lösung geht, daher auch ein niedriger Weinsteingehalt nicht auf Wasserzusatz schließen läßt.

(1) Chem. Centr. 1878, 786. — (2) Dingl. pol. J. 220, 91. —

(3) A. Schlumberger, L'acide salicylique etc. Poissy 1878, S. 42 bis 57.

— (4) Chem. News 20, 158. — (5) Dingl. pol. J. 220, 167.



R. Kayser (1) findet, daß in allen von ihm untersuchten Proben deutscher und französischer *Weiß-* und *Rothweine* der Gehalt an Asche zu dem an Extract sich fast genau wie 1 : 10 verhält; eine Thatsache, die da, wo es sich um die Feststellung etwaiger Verfälschungen handelt, von großer Wichtigkeit sein kann.

Bezüglich der Kelterung des *Rothweines* bemerkt C. Nefslor (2), daß um den Farbstoff völlig zu lösen die Gährung am zweckmäßigsten bei 15 bis 18° zu führen und darauf zu achten sei, daß die Trester stets in der Flüssigkeit untertauchen; insbesondere aber ist, um Essigbildung zu verhüten, die Luft fern zu halten.

F. Kerneler (3) veröffentlicht Seine Beobachtungen über *Rothweinbereitung*.

J. Nefslor (4) findet, daß die zur Erkennung fremder *Farbstoffe* im *Rothwein* bisher vorgeschlagenen Methoden gänzlich ungenügend sind.

Zur Herstellung des *Oenolins* als Mittel zum Färben feiner Weine versetzt Varenne (5) Weinhefe von rothen Trauben mit Kalkbrei, filtrirt die Masse, rührt dann den noch feuchten grauschwarzen Rückstand mit 95procentigem Alkohol an, neutralisirt mit Schwefelsäure, scheidet durch Filtration von dem gebildeten Gyps, dampft nun die dunkelrothe alkoholische Oenolinlösung zur Trockne ein und verwendet den Rückstand als Farbstoff.

Erdmann (6) theilt Beobachtungen über die Veränderlichkeit des Rothweinfarbstoffes mit.

C. Nefslor (7) erörtert die Frage der Anwendbarkeit von Cementfässern zum Gähren des *Mostes*.

A. Blankenhorn (8) glaubt, daß auch bei uns für weniger feine *Weine* das in Italien gebräuchliche sogenannte Lüften des

(1) Mittheilungen d. Gewerbemuseums in Nürnberg 1878, 65. — (2) Dingl. pol. J. 220, 286. — (3) Dingl. pol. J. 220, 399. — (4) Dingl. pol. J. 220, 384. — (5) Chem. Centr. 1878, 184. — (6) Ber. 1878, 1870. — (7) Dingl. pol. J. 220, 286. — (8) Dingl. pol. J. 220, 286.

**Mostes**, namentlich im Anfang während des Verlaufes der Gährung von Vorthail sei, weil dadurch der *Eiweißgehalt* solcher Weine, die von stickstoffreichen Trauben stammen, vermindert und der Wein weniger zu Krankheiten geneigt werde.

E. v. Bibra (1) empfiehlt, neue Fässer statt sie wie bisher durch vorübergehendes Füllen mit gewöhnlichem *Wein* weingrün zu machen, dieß durch eine Füllung mit einer verdünnten Sodalösung zu bewirken. Nach 10 bis 12 Tagen soll das Faß entleert und mit Wasser ausgespült, hinlänglich von Extractivstoffen frei sein, um zur Aufnahme feinerer Weine sich zu eignen.

C. Krauch (2) giebt in einer Untersuchung über die *Surrogate* im gemahlenen *Kaffee* an, daß man neben der mikroskopischen, sehr zweckmäßigen Prüfung für Cichorien namentlich durch den Zuckergehalt der Waare die Verfälschungen feststellen könne. Man kocht zu dem Ende dieselbe mit Wasser aus und behandelt den zur Trockne gebrachten Auszug mit 90 procentigem Alkohol. Der letztere wird verdampft und der Zucker daraus durch Wasser aufgenommen. Auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure läßt sich der Stärkegehalt (gebrannter Roggen) von verfälschtem Kaffee mittelst Ueberführung in Zucker erkennen. In einer Tabelle sind die Ergebnisse der Untersuchung verschiedener Kaffeesorten zusammengestellt.

J. M. Eder (3) veröffentlicht die Resultate Seiner Untersuchung über die Bestimmung des *Gerbstoffes* unter besonderer Berücksichtigung des Gerbstoffgehaltes von *Thee*.

J. Bertram (4) veröffentlicht die Resultate einer Reihe von Analysen getrockneter *Früchte*.

---

#### Heizung und Beleuchtung.

W. Weyl (5) macht in einer Abhandlung „zur Kritik der Werthbestimmung von *Brennstoffen*“ auf die Unzulänglichkeit

(1) Chem. Centr. 1878, 282. — (2) Ber. 1878, 277. — (3) Dingl. pol. J. 329, 81. — (4) Dingl. pol. J. 329, 190. — (5) Chem. Ind. 1878. 48.

der bisher hierzu befolgten Methoden aufmerksam und macht Vorschläge zu einem neuen Bestimmungsmodus.

Derselbe (1) erörtert in einem Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Wärmetechnik im Jahre 1877 die Bedingungen, unter denen der Verbrennungsproceß bei den verschiedenen technischen Operationen sich vollzieht.

A. Mees (2) bringt eine längere Abhandlung über den Bildungsproceß *leuchtender Flammen*.

Zur Vermehrung der Gasmenge bei der Leuchtgaserzeugung verbindet H. Adams (3) je zwei nebeneinander liegende Retorten derart miteinander, daß, wenn beispielsweise die zweite schon während 2 Stunden in Betrieb steht, dieselbe von dem Gas und Theerdampf der ersten, gerade neu beschickten durchströmt wird und zwar unter Mitwirkung von eintropfendem Petroleum und einem die Retorten durchziehenden Dampfstrom. Nach Verlauf von wieder 2 Stunden wird die Retorte II entleert, neu beschickt und functionirt jetzt die Retorte I wie vorher die Retorte II. Es soll sich hiernach weder Theer noch Ammoniakwasser bilden und 1 kg Kohle statt 300 l 600 l Gas liefern.

Die Reinigung des Leuchtgases bewirken W. Wallace und F. Claus (4) mit Hülfe des bei der Gasfabrikation gewonnenen Ammoniaks; doch wird dasselbe, um dem Gas sämtliche Kohlensäure und wenigstens auch  $\frac{1}{6}$  seines Schwefelwasserstoffs zu entziehen, wiederholt mit Kalk aus diesen Verbindungen wieder frei gemacht. Das gewonnene Schwefelammonium wird außerdem auch zur Beseitigung des Schwefelkohlenstoffs benutzt. Ein anderer Theil dient zur Herstellung von *Ammoniumsulfat*, wobei der frei werdende Schwefelwasserstoff im Interesse der Schwefelsäurefabrikation Verwendung findet.

Zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs aus dem *Leucht-*

(1) Zeitschr. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes 1878, 273.

— (2) Arch. néerland. 12, 418. — (3) Rev. industr. 1878, 860. — (4) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 57, 286.

gas verwenden Wallace und Claus (1) außerdem auch Lösung von Kalium- und Natriumsulfid.

Zur *Ververthung* des bei der Reinigung von Leuchtgas benutzten Eisenoxydhydrats unterwirft P. Spence (2) dasselbe zunächst einer Auswaschung mit Wasser und entzieht ihm so die Ammoniakverbindungen. Nach nun erfolgter Trocknung der Masse wird dieselbe mit trockenem Kalkhydrat und zwar mit der Hälfte ihres Gewichtes an Oxyd innig gemischt und diese Mischung mit höchstens 70° warmem Wasser ausgelaugt. Aus der erhaltenen Lösung fällt dann durch Eisenchlorid Berlinerblau. Die bei der Auslaugung mit Kalk zurückbleibende eisenoxydhaltige Masse wird dann in demselben Behälter zum Sieden erhitzt und aus der entstehenden Calciumpolysulfidlösung mit Salzsäure Schwefel ausgefällt. Das nun gänzlich erschöpfte Eisenoxyd wird von Neuem dem Gasreinigungsproceß zugeführt.

Zur Befreiung des Leuchtgases von Schwefelkohlenstoff läßt J. v. Quaglio (3) das Leuchtgas durch erwärmte Röhren strömen, welche man mit Thonkugeln, die mit Platin- oder Iridiumchlorid getränkt sind, gefüllt hat. Ist die Wirksamkeit der Metalle erschöpft, so erreichen sie dieselbe wieder durch Ausglühen in einem Luftstrom. Es soll sich bei diesem Reinigungsproceß der Schwefel des Schwefelkohlenstoffs mit dem Wasserstoff verbinden.

J. Hammond (4) reinigt das Leuchtgas durch Einleiten von Ammoniak und Dampf in die Hydraulik. Ersteres ist durch Destillation der rohen Ammoniakflüssigkeit über Kalk gewonnen und somit frei von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

W. Marriott (5) entzieht dem Leuchtgas den Schwefelwasserstoff durch Behandlung desselben mit alkalischer Polysulfidlösung.

Zur Reinigung des Leuchtgases von Schwefelwasserstoff leiten J. Clark und W. Clark (6) das Gas, nachdem es zuvor von

(1) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 57, 286. — (2) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 872. — (3) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 878. — (4) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 878. — (5) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 275. — (6) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 167.

Schwefelwasserstoff befreit worden war, durch ein System von eisernen, auf  $260^\circ$  erhitzten Schlangenröhren. Hierbei setzt sich der Schwefelkohlenstoff mit dem vorhandenen Wasserstoff zu Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff um, welcher letzterer dem Gemisch dann durch Eisenoxyd entzogen wird.

Ch. Friedel und J. M. Crafts (1) erzielen durch Einwirkung von *Aluminiumchlorid* auf *Petroleum* bei erhöhter Temperatur unter gleichzeitiger Mitwirkung von Zink-, Eisen- oder Bleioxyd und Luft eine Zersetzung desselben in *Gas*, leichte *Oele* und schwere paraffinhaltige. Enthält das Petroleum oder ein beliebiger dem Proceß unterworfenen Kohlenwasserstoff Schwefel, so wird derselbe durch dieses Verfahren entfernt. *Naphthalin* zersetzt man durch diesen Proceß in *Benzol* und *Toluol* und andere kohlenstoffreichere Producte. Benzol kann danach mit Cyan zum Zweck der Benzoësäuredarstellung verbunden werden. An Stelle des Aluminiumchlorids lassen sich auch Eisen- und Zinkchlorid verwenden; sie sollen in Mengen von 5 bis 20 Proc. des Kohlenwasserstoffs angewandt werden.

C. Heufsermann (2) bespricht die von Amerika aus in den Handel gebrachten verschiedenen *Petroleumbenzine*.

K. Lissenko (3) veröffentlicht die Resultate Seiner Untersuchungen über das russische und amerikanische *Kerosin*. Danach besitzt das kaukasische Kerosin ein sehr viel höheres spec. Gewicht als das amerikanische und ist nicht in gewöhnlichen Petroleumlampen zu brennen.

K. Schliephacke (4) findet, daß nur solche *Paraffinmassen*, welche längere Zeit der Einwirkung von Luft ausgesetzt gewesen sind, durch Filtriren über Knochenkohle zu entfärben sind.

L. Grotowsky (5) macht Mittheilungen über die chemische Zusammensetzung des käuflichen *Paraffins*.

(1) Chem. Ind. 1878, 411. — (2) Dingl. pol. J. 292, 477. — (3) Dingl. pol. J. 292, 78. — (4) Zeitschr. für die Paraffin- und Mineralölindustrie 1878, 50. — (5) Zeitschr. für die Paraffin- und Mineralölindustrie 1878, 12.

Frankland und Thorne (1) haben gelegentlich Ihrer Untersuchungen über die *Leuchtkraft des Benzols* gefunden, daß dieselbe wesentlich von der Natur des beigemischten nichtleuchtenden Gases abhängt, denn es liefert dieselbe Menge Benzol, mit Kohlenoxyd verdünnt und verbrannt, 5,5 Proc. mehr Licht, als wenn es mit dem gleichen Volumen Wasserstoff, und 32,6 bis 34,7 Proc. mehr Licht, wenn es mit demselben Volumen Grubengas verdünnt worden ist. Die Verfasser führen diesen wechselnden Lichteffect der verschiedenen Gasgemische auf die ihnen entsprechenden verschiedenen Verbrennungstemperaturen zurück.

L. Cailletet (2) hat durch Untersuchung der Verbrennungsproducte der Feuerung eines *Schweißofens* festgestellt, daß inmitten der leuchtenden Flamme neben 13,15 Proc. Sauerstoff, 3,31 Proc. Kohlenoxyd, 1,04 Proc. Kohlensäure und dem Stickstoff noch eine erhebliche Menge fein vertheilten Kohlenstoffs sich findet und daß in demselben Gasgemisch, nachdem es vom Schweißofen aus noch einen Dampfkessel bestrichen hatte, immer noch keine vollständige Verbrennung eingetreten war, denn es enthielt neben 7,65 Proc. Sauerstoff und 7,42 Proc. Kohlensäure noch 3,21 Proc. Kohlenoxyd mit dem Stickstoff. Er theilt dann noch Versuche zur weiteren Ausnutzung und vollkommenen Verbrennung dieses Gasgemisches mit.

Nach H. Long (3) wird Wasserdampf bei seiner Einwirkung auf glühende *Holzkohlen* unter Bildung von *Wasserstoff* und *Kohlensäure* zersetzt. Die letztere wird dann des Weiteren durch die glühenden Kohlen zu Kohlenoxyd reducirt, wogegen dieses, wenn überschüssiger Wasserdampf vorhanden, von Neuem wieder unter Wasserstoffbildung zu Kohlensäure oxydirt wird. In der Regel vollziehen sich beim reducirenden Verbrennungsprocess alle drei Reactionen gleichzeitig.

Ueber die Selbstentzündung der *Steinkohle* ist in der unten gegebenen Quelle (4) ein ausführlicher Bericht enthalten.

(1) Chem. News 37, 36. — (2) Chem. Ind. 1878, 60. — (3) Ber. 1878, 1464; Chem. Centr. 1878, 609. — (4) Zeitschr. für Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1877, 25, 298; Chem. Centr. 1878, 521.

Ueber die Abhängigkeit des Auftretens schlagender Wetter in Steinkohlengruben von Veränderungen des Luftdruckes macht Nasse (1) Mittheilung.

Berthelot (2) erörtert die in den Steinkohlengruben durch den Staub verursachten Explosionen.

T. Münter (3) berichtet über *Verdampfungsversuche* mit verschiedenen Kohlensorten.

F. Liegel (4) ließ sich ein *Feuerungssystem*, welches im Wesentlichen auf die Anwendung eines *Schlitzgenerators* zurückkommt, patentiren.

#### Fette, Harze, Theerproducte.

W. Thomson (5) unterwirft zum Zweck der Prüfung eines Gemisches von *Fetten* und *mineralischen Oelen* dasselbe einer Verseifung in alkoholischer Natronlauge und entzieht dann der Seife die etwa darin vorhandenen Mineralöle mit Petroleumäther. Die erhaltene Lösung giebt dann nach der Verjagung des Petroleumäthers unmittelbar das Gewicht dieser Oele.

Zur *Bestimmung der Säure in Oelen* soll man nach E. Geissler (6) das zu untersuchende Oel unter Zusatz eines Tropfens alkoholischer Rosolsäurelösung in der zwei- bis dreifachen Menge Aether lösen und mit alkoholischer Kalilauge titrieren. Im Momente der Neutralisation der Säure wird bei weiterem Alkalizusatz die Flüssigkeit intensiv roth, bleibt aber klar.

S. Macadam (7) macht, auf besondere Versuche gestützt, darauf aufmerksam, daß die *fetten Oele* Blei aufzulösen im Stande

(1) Zeitschr. für. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 25, 267; eine ausführl. Besprechung des gleichen Gegenstandes findet sich in Dingl. pol. J. 227, 62. — (2) Monit. scientif. [3] 9, 910. — (3) Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 1878, 1. — (4) Chem. Ind. 1878, 62. — (5) Chem. Ind. 1878, 375; Chem. News 38, 167. — (6) Dingl. pol. J. 227, 92. — (7) Pharm. J. Trans. [3] 9, 468.

sind und zwar bei längerer Berührung in erheblicher Menge. Aehnlich erhalten dieselben sich gegen Zink; Zinn, Kupfer und Eisen sind jedoch fast ohne Wirkung auf die Oele. Die bleihaltigen Oele sind natürlich zum Brennen untauglich.

Nach einem Bericht von Pfaff (1) kommt neuerdings von der Westküste Afrikas als Ersatz des *Palmöls* die *Sheabutter* in großer Menge in den Handel. Es stellt dieselbe in rohem Zustand eine klebrige, butterartige, graue Fettmasse von terpentinähnlichem Geruch dar. Sie enthält  $3\frac{1}{2}$  Proc. einer besonderen Wachsart und besteht im Uebrigen, abgesehen von Schmutz und Wasser, aus dem Glycerid der Stearin- und Oelsäure und zwar im Verhältniß von 7 : 3, daher dasselbe zur Stearinsäurefabrikation sich eignen könnte.

Zur Verseifung der *Fette* durch Schwefelsäure ist von Fremy 1834 bereits ein Verfahren angegeben worden, welches jedoch, weil die abgeschiedenen Fette sich hierbei schwärzen, zu deren Entfärbung eine Destillation erheischt. Um nun diese zu umgehen, schlägt Fremy (2) vor, die zur Verwendung kommenden Fette vorher sorgfältigst zu reinigen und die Schwefelsäure langsam und mäßig einwirken zu lassen. Bekanntlich zerfällt hierbei das Fett, wie gleichfalls Fremy gezeigt, in Glycerinschwefelsäure und Fettsäure-Schwefelsäure, die beide durch kochendes Wasser in Glycerin, Schwefelsäure und Fettsäure sich spalten.

Die neuerdings in den Handel kommende *Petroleumseife* besteht nach A. Livache (3) aus einem Gemisch von Petroleum, Seife und Carnaubawachs. Dieß Gemisch besitzt die Eigenschaft, in Wasser sich vollkommen zu lösen; wahrscheinlich wirkt hier der bei der Verseifung des Carnaubawachses frei werdende Methylalkohol als Lösungs- oder doch als Emulsionsmittel.

Zur Färbung von *Gummiwaaren* verwendet E. Turpin (4)

(1) Industriellätter 1878, Nr. 11. — (2) Chem. Ind. 1878, 888. — (3) Chem. Ind. 1878, 889. — (4) Compt. rend. 85, 1144.



an Stelle der vielfach giftigen unorganischen Farbstoffe Eosin- und Fluoresceinlacke.

Zur Unterscheidung natürlichen *Bernsteins* von künstlichem und anderen ihm ähnlichen Substanzen, wie *Copal*, werden in der unten gegebenen Quelle (1) eine Reihe von Merkmalen angeführt.

Ueber die Bereitung von Copalfirniß, die Zusammensetzung des *Copals* und seine Veränderung beim Schmelzen sind von H. Schwarz (2) Untersuchungen angestellt und deren Resultate in der unten stehenden Quelle veröffentlicht worden.

Die bei der Destillation von *Rohbenzin* unter 80° übergehenden Producte scheiden sich nach der Untersuchung von C. Vincent und de Lachanalle (3) beim Vermischen mit Wasser in einen hauptsächlich aus Schwefelkohlenstoff bestehenden Theil, der schwerer und einen solchen, der leichter ist als Wasser. Dieser letztere liefert bei abermaliger Destillation unterhalb 75° noch Schwefelkohlenstoff, von 75 bis 83° dagegen ein Product, welches die Experimentatoren als ein Gemisch von *Cyanmethyl* und Aethylalkohol (?) glauben charakterisiren zu müssen. Ersteres soll nach diesen Versuchen sich im Rohbenzin in so erheblichen Mengen finden, daß dessen technische Verwerthung in Aussicht genommen werden könnte.

G. Thénies (4) hat durch Destillation großer Mengen von *Holztheer* in geringen Mengen eine Reihe unter 80° siedender Kohlenwasserstoffe abgeschieden, denen bei 80° auch das *Benzol* sich anschließt. Sie sollen alle wie dieses Nitroamidoprodukte und selbst Farbstoff liefern.

In der unten gegebenen Quelle (5) werden die bisher zur Reindarstellung von *Phenol* befolgten Methoden besprochen.

Zur *Geschichte der Anilinfabrikation* macht C. Häussermann (6) Mittheilung.

(1) Chem. News 37, 81. — (2) Dingl. pol. J. 227, 374. — (3) Compl. rend. 96, 340. — (4) Dingl. pol. J. 227, 578. — (5) Chem. News 37, 105. — (6) Dingl. pol. J. 229, 179.

Statistische Angaben über *Anthracenproduction* macht Deha-  
grin (1) im Monit. de la teinture.

O. Krug (2) fand bei Seinen Versuchen über die Verwen-  
dung von *Kalk* bei der Destillation von *Theer*, daß hierbei  
kreosotärmere Oele überdestilliren. Die Ausbeute an Oel und  
Paraffinmassen wird, wenn der Kalkzusatz eine gewisse Grenze  
nicht überschreitet, nicht beeinflusst.

Die Darstellung der zur Farbstofffabrikation verwandten  
Rohtproducte aus *Steinkohlentheer* wird in einer Reihe von Ab-  
handlungen von J. Marcell (3) ausführlich behandelt.

C. Liebermann und O. Burg (4) haben beobachtet, daß  
der Dampf des *Braunkohlentheers* beim Durchströmen einer glü-  
henden, mit porösen Körpern durchfüllten Röhre unter reich-  
licher Gasbildung (56 bis 63 Proc.) in ein dem Steinkohlentheer  
ähnliches Gemisch übergeht; es enthält dasselbe ähnlich diesem  
circa 4 Proc. *Benzol* und *Toluol* und 0,9 Proc. *Rohanthracen*.  
Die stärkste Gasbildung bewirkten leere, die schwächste mit  
Holzkohlen gefüllte glühende Röhren. Leitet man diese Oele  
nochmals, oder auch von vornherein Steinkohlentheer durch ein  
glühendes Rohr, so erleiden dieselben einen bei Weitem geringeren  
Gewichtsverlust; man gewinnt 77 bis 90 Proc. derselben wieder.  
Petroleum und Vulkanöl einer ähnlichen Behandlung unterworfen  
liefern viel Gas und Benzol, aber kein Anthracen.

Auch M. Salzmänn und H. Wichelhaus (5) haben gleich-  
zeitig denselben Gegenstand bearbeitet und ebenfalls beobachtet,  
daß wenn man nach einer Angabe von Lissenko glühende  
Holzkohlen zur Zersetzung des Braunkohlentheeröls verwendet,  
4 Proc. eines unter 120° siedenden, *Nitrobenzol* liefernden Oels  
entstehen.

Dieselben (6) finden in dem Verlaufe Ihrer Untersuchungen  
über die Herstellung des *Benzols* aus *Braunkohlentheer*, daß

(1) Chem. Ind. 1878, 98. — (2) Zeitschr. für Paraffin-Mineralöl-Braunkoh-  
lenindustrie 1878, 82. — (3) Chem. News 38, 84 und 259; auch Indu-  
striebblätter Nr. 20. — (4) Ber. 1878, 728. — (5) Ber. 1878, 802. —  
(6) Chem. Ind. 1878, 278.

dieselbe stets unter Kohlenstoffabscheidung erfolgt und daß eine Wasserstoffentziehung, wie sie durch Beimischung von Sauerstoff zu den glühende Röhren durchströmenden Oeldämpfen erzielt werden kann, eine wesentliche Aenderung im Resultat dieser Zersetzung nicht zu erreichen zu sein scheint. Sie geben schließlich eine tabellarische Uebersicht der nach verschiedenen Arbeitsweisen von ihnen gewonnenen Resultate.

Im Anschluß an die Arbeiten von Liebermann und Burg und Salzmann und Wichelhaus über die Zersetzung des *Braunkohlentheers* und *Petroleums* u. s. w. durch Ueberhitzen giebt Letny (1) die Resultate Seiner im Februar 1877 über denselben Gegenstand ausgeführten Untersuchungen, die gleichfalls lehren, daß die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, insbesondere Petroleumrückstände von Baku (Siedepunkt 270°), beim mehrmaligen Durchleiten ihrer Dämpfe durch eine glühende, mit Holzkohlen gefüllte, 7 Fuß lange und 1 Fuß weite Retorte 40 Proc. eines Theeres vom spec. Gewicht 1,207 liefern. Derselbe ergab bei der Destillation 2,3 Proc. Wasser, 4,6 Proc. *Benzol*, 5,2 Proc. *Toluol* und seine Homologe, 35,4 Proc. *Naphtalin* und unverändertes Petroleum. In dem über 340° siedenden Rest endlich wurden neben Petroleum noch erhebliche Mengen von *Phenanthren* und *Anthracen* nachgewiesen. Noch vollkommener gestaltete sich die Zersetzung bei Anwendung enger Zersetzungsrohren. Auch die Destillationsproducte des natürlichen Asphaltes und der harzigen Schiefer gehen unter denselben Bedingungen die gleiche Zersetzung ein. A. Atterberg (2) endlich unterwarf *Fichtenholztheer*, das schwere Theeröl der schwedischen Holzölfabriken, ebenfalls der Einwirkung glühender Coaks in eisernen Röhren und erhielt bei beginnender Rothgluth dieselben Producte, wie sie unter diesen Umständen aus dem Braunkohlentheer und Petroleum resultiren. Sie enthielten neben Benzol, Toluol und Phenol 0,3 Proc. Anthracen. Bei hellrothglühenden

(1) Ber. 1878, 1210; vgl. die vorhergehende Seite. — (2) Chem. Ind. 1878, 288; Ber. 1878, 1222.

Coaks enthielt der Theer relativ mehr Benzol und Naphtalin, aber wenig Phenol.

#### Pflanzen- und Thierfaser; Färberei.

C. Beyrich (1) bewirkt die *Bleichung* der *vegetabilischen Faser* unter gleichzeitiger Anwendung von Chlorkalk und Oxalsäure und zwar ohne die Waare vorher mit Alkalien behandelt zu haben; nach 5 bis 6 stündiger Einwirkung des 18 bis 20° warmen Bleichbades wird die Waare gewässert und unter Umständen mit schwacher Schwefelsäure und schliesslich mit Soda und Wasser behandelt. Es soll dieß Bleichbad energischer als der in gewöhnlicher Weise angewandte Chlorkalk wirken und doch die Faser nicht zerstören.

Magner (2) sucht der *Pflanzenfaser* seideähnliches Ansehen zu geben und behandelt sie zu dem Zweck, die stärke-mehlartigen Stoffe zu entfernen, mit Salpeterschwefelsäure, dann mit Wasserstoffsuperoxyd, hierauf mit Chlor und endlich mit einer Lösung von Seide oder Federn in Ammoniak oder Essigsäure. Nach der Trocknung in der Luftleere bei 60° soll die Faser, mit Seifenlösung und Zinnchlorid gekocht, befähigt sein, Anilin- oder Alizarinfarben direct aufzunehmen.

A. Plantrou (3) verwendet zum *Carbonisiren* *Natron-Wasserglas*, welches die in einem Gewebe enthaltenen Strohtheilchen und Stacheln mit Kieselsäure inkrustirt und sie dadurch so brüchig macht, daß sie sich bei der Schlussoperation, dem sogen. Ausstäuben, leicht aus dem Gewebe abscheiden lassen, wogegen die vorhandenen vegetabilischen Fasern, Baumwolle, Leinen u. s. w., durch dieß Mittel nicht geschädigt werden sollen.

(1) Deutsche Industriezeitung 1878, 891. — (2) Bull. soc. chim. [2] 20, 382. — (3) Ber. 1878, 527; Chem. Ind. 1878, 129.

Nach Delong (1) soll der Angriff des Chloraluminiums auf die *Pflanzenfaser* beim Carbonisationsproceß ein graduell fortschreitender sein, so daß die Möglichkeit der Scheidung anderer vegetabilischer Substanzen auch von der Baumwolle auf diesem Wege nicht ausgeschlossen ist.

Gaudchaux-Picard (2) verwendet zum *Carbonisiren* gasförmige Salzsäure.

B. Jaques und P. A. Sauval (3) wollen *Eisenbahnschwellen* und andere *Hölzer* durch Tränkung mit einer Seifenlösung und nachherige Behandlung derselben mit Kalksalzen, wobei die einzelnen Fasern mit unlöslicher Kalkseife sich umhüllen, conserviren.

van Baerle (4) verwendet mit bestem Erfolg Schwefelnatrium-Wasserglas in der *Papierfabrikation*. Er erzielt damit eine völlige Lösung der Pflanzefette und Gerbsäure der zum Papierstoff verwandten Faser, ohne diese selbst in solchem Maß zu schwächen, wie dies bei der Behandlung mit Natronlauge geschieht. Sogar aus Juteabfällen läßt sich mit Hilfe dieses Präparates ein sehr weißes und an Haltbarkeit dem besten Hanfpapier nicht nachstehendes Product erzielen.

C. Wurster (5) beschreibt die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Stärke im *Papier* und zur Bestimmung der in demselben enthaltenen Farbstoffmengen.

In einer dritten Arbeit (6) erörtert Er die Verfahrungsweisen zur Bestimmung der Mineralsubstanzen im *Papier*.

A. Tedesco und Wurster (7), die das Leimen des *Papiers* von verschiedenen Gesichtspunkten aus zu erklären suchen, setzen ihre Arbeit, über die im vorigen Jahre (8) schon berichtet wurde, fort.

(1) Musterzeitung 1877, 854. — (2) Bull. soc. chim. [3] 20, 335. — (3) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 305. — (4) Industrieblätter 1878, 357. — (5) Dingl. pol. J. 220, 589 und 220, 168. — (6) Dingl. pol. J. 227, 172. — (7) Dingl. pol. J. 226, 600 und 227, 267. — (8) JB. f. 1877, 1234.

Ueber das *Celluloid* (1) sind im Laufe dieses Jahres eine Reihe von Abhandlungen erschienen, unter denen wir auf diejenigen von Reuleaux (2) und Wagener (3) hinweisen.

Lenk (4) stellt ein sogenanntes *Bleistiftfixirpapier* dadurch her, daß Er gewöhnliches Zeichenpapier mit der alkoholischen Lösung gebleichten Colophoniums trinkt und den Alkohol verdunstet. Solches Papier nimmt Bleistiftzüge leicht an und fixirt sie dauernd nach kurzem Erwärmen auf einer Ofenplatte.

F. V. Kallab (5) behandelt die zu bleichende *Thierfaser* zunächst in einem Bad, welches fein gemahlene Indigo enthält, dann mit einer Lösung von Natriumhydrosulfit, wodurch der Indigo löslich wird, in die Faser eindringt, um dann bei der nachherigen Bläuung durch die Luft gegen mechanische Ablösung vollkommen geschützt zu sein.

Zur Abscheidung der stickstoffreichen *animalischen Fasern* aus einem Gemisch dieser mit vegetabilischen Fasern schlagen Rißmüller und Wiesinger (6) vor, derartige Mischung (Lumpen, Haare u. s. w.) etwa eine Stunde lang mit siedendem Kalkwasser zu behandeln, wobei Wollstoffe und Haare in ein nach dem Trocknen der behandelten Masse leicht zerreibliches Pulver übergehen, während die vorhandene Cellulose, Leinen und Baumwolle völlig unverändert bleiben und für die Papierfabrikation noch völlig brauchbar sein sollen. Die Trennung beider wird nun auf mechanischem Wege bewirkt. Das stickstoffreiche abgeschiedene Pulver findet dann mit dem neutralisirten Kalkwasser als Dünger Verwendung.

P. Schützenberger (7) veröffentlicht die Resultate seiner Bemühungen zur Ermittlung der Constitution der *Wolle*.

A. Frank (8) verwendet zum Carbonisiren der *Wolle* an Stelle des bisher dazu dienenden Chloraluminiums, der Schwefel-

(1) JB. f. 1877, 1228. — (2) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes 1878, Sitzungsber. S. 41. — (3) Dingl. pol. J. 239, 541. — (4) Deutsche Industriezeitung 1878, 867. — (5) Ber. 1877, 2244. — (6) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 888. — (7) Dingl. pol. J. 239, 284. — (8) D. R. P. Nr. 2801.

säure oder der Salzsäure mit größerem technischem Erfolg eine *Chlormagnesiumlösung*. Man durchtränkt zum Carbonisiren die Wolle mit einer derartigen Lösung von 1,07 bis 1,1 spec. Gewicht, centrifugirt und erwärmt sie dann in einem Trockenraume auf 100 bis 130°, wodurch nach 50 bis 90 Minuten die Carbonisation d. h. die Zerstörung der eingemengten vegetabilischen Fasern erreicht wird.

A. Viol und P. Duflot (1) erzielen die Bleichung von *Federn* durch Einhängen derselben in ein Gefäß, auf dessen Boden sich Terpentinöl befindet, wobei gleichzeitig Sonnenlicht einwirkt. Nach E. Jacobsen (2) wird noch ein besseres Resultat erzielt, wenn man dem Terpentinöl 3 Thl. Alkohol zumischt.

Charles Paesi (3) verwendet zum Gerben der Häute eine Lösung von Eisenchlorid und Kochsalz. Es soll dieselbe zu durchaus befriedigenden Resultaten führen. Das Verfahren erinnert an das neuerdings von Knapp (4) veröffentlichte Gerbverfahren mit Eisensalzen.

F. Kathreiner (5) kommt durch Seine Untersuchungen über die verschiedenen *zur Bestimmung der Gerbstoffe* empfohlenen Methoden zu dem Resultat, daß durch dieselben ein für den Gerber nur dann brauchbares Urtheil gewonnen wird, wenn die bei den verschiedenen Gerbstoffen erzielten analytischen Ergebnisse immer nur mit einer ihrem Gehalte nach bekannten Lösung desselben Gerbstoffes verglichen werden. Als besonders empfehlenswerth bezeichnet Er die verbesserte Löwenthal'sche (6) Untersuchungsmethode, nach welcher ein Theil der Gerbstofflösung mit Chamäleon direct, ein anderer nach erfolgter Ausfällung des Gerbstoffes mit Leim titirt wird. Indigolösung wird hier als Indicator benutzt.

(1) *Industrieblätter* 1878, 362. — (2) *Ebendasselbst*. — (3) *Engineer* 45, 21. — (4) *Vgl. S.* 1176. — (5) *Dingl. pol. J.* 223, 481 und 228, 53; im *Auss. Procter, Chem. News* 37, 256; siehe auch *Bemerk. von Katsourt, daselbst* 38, 58. — (6) *JB. f.* 1877, 1088.

Zum Zweck des neuen Gerbverfahrens bereitet F. Knapp (1) das dazu erforderliche Eisensalz wie folgt. Zu einer kochenden Eisenvitriollösung fügt man die zur vollständigen Oxydation erforderliche Salpetersäure, versetzt die Lösung, nachdem die Gasentwicklung aufgehört, wieder mit Eisenvitriol bis zum Schwinden des nochmaligen Aufbrausens. Die nun gelbrothe, mehr oder weniger syrupartige Lösung hinterläßt, langsam verdunstend, das Eisenoxysalz als einen klaren, durchsichtigen, tiefrothgelben Firniss. Es ist dieß eine Form, in welcher das Oxydsalz bisher noch nicht bekannt war, denn das bekannte führt zu keinem Syrup, ist gelbbraun und zersetzt sich beim Kochen in concentrirter wässeriger Lösung, wogegen das neue Präparat dieß nicht thut und überdieß von der thierischen Haut beim Gerben in reichlicherem Mafse als das gewöhnliche Oxydsalz aufgenommen wird.

De Forcrand und Ballin (2) erzeugen krystallinisches *Silberultramarin* durch Erhitzen des Gemenges von je 5 g Ultramarinblau mit einer concentrirten Lösung von überschüssigem Silbernitrat in zugeschmolzenen Röhren während 15 Stunden auf 120°. Das entstandene Product ist unlöslich in Wasser und unzersetzbar durch concentrirte Säure, zersetzt sich dagegen leicht und zwar wie gewöhnliches Ultramarin durch verdünnte Säure, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff. Bei 15stündigem Kochen mit Chlornatriumlösung werden  $\frac{2}{3}$  und bei 75stündigem Kochen wird die ganze Menge des vorhandenen Silbers unter Rückbildung des gewöhnlichen blauen Ultramarins gegen Natrium ausgetauscht. Auch auf trockenem Wege ist dieselbe Umsetzung zu erzielen. Aus solchem regenerirten Ultramarin läßt sich dann von Neuem wieder durch Einwirkung von Silbernitrat gelbes Silberultramarin herstellen. Aus diesem sind endlich durch Einwirkung von Chlorkalium, Chlorbaryum, Chlormagnesium und Chlorzink die entsprechenden Ultramarine erzeugt worden.

(1) D. R. P. Nr. 444 und Chem. Ind. 1878, 164; vgl. JB. f. 1876, 1181.

— (2) Bull. soc. chim. [2] 30, 112.



Nach R. Hoffmann (1) entstehen aus *blauem* und *grünem* oder sogenannten *weißem Ultramarin* durch Einwirkung von Säuren bei erhöhter Temperatur, oder von Salzen, die bei hoher Temperatur Säure abgeben, purpurrothe oder violette *Farbstoffe*. Es gehen dieselben, wenn sie mit oder ohne Luftabschluss weiter erhitzt werden, unter gleichzeitiger Einwirkung von Säuren in ein Roth über.

In der unten gegebenen Quelle veröffentlicht Derselbe (2) einen Bericht über die deutsche *Ultramarinfabrikation* im Jahre 1877.

R. Heinze (3) erörtert vom technischen und wirthschaftlichen Gesichtspunkt aus die verschiedenen zur Ultramarinbereitung befolgten Verfahrungsweisen.

E. Guimet (4) gelangt durch Seine Untersuchungen über das qualitative Verhalten der verschiedenartigen Producte, wie sie bei Erzeugung des *Ultramarins* mit steigender Temperatur resultiren, zu dem Resultat, daß das Ultramarin bei dem bekannten Farbenwechsel von Grün durch Blau bis Roth, den es bei allmählich gesteigertem Glühen im Ofen eingeht, seine empirische Zusammensetzung nicht ändert und der chemische Unterschied, den das Ultramarin in diesen verschiedenen gefärbten Zuständen aufweist, lediglich auf die verschiedene Bindungsweise des in ihm enthaltenen Schwefels zurückzuführen sei. Seine ausführliche Besprechung der Functionen, welche den Einzelbestandtheilen des Ultramarins zukommen sollen, resumirt Er wie folgt: In allen Ultramarinen ist das Mengenverhältniß zwischen Natrium und Silicium dasselbe, wogegen die Schwefelsäure um das Doppelte, die Aluminiummenge um  $\frac{1}{6}$  ihres Betrages variiren können. Er erwähnt dann schließlic noch der von Morel und Plique in Seiner Fabrik dargestellten *Selen- und Tellur-Ultramarine*.

(1) Chem. Ind. 1878, 804. — (2) Chem. Ind. 1878, 856. — (3) Ein Beitrag zur Ultramarinfabrikation u. s. w. von R. Heinze. Dresden 1879. — (4) Bull. soc. chim. [2] 29, 99; Chem. Ind. 1878, 91.

Zur Darstellung eines von Bong (1) entdeckten *Cyanpurpurs* versetzt man eine nahezu gesättigte Lösung von 100 ccm Kupfersulfat mit einem Gemisch von 20 ccm Schwefelsäure und 40 ccm Wasser, fügt dann unter stetigem Umrühren eine Lösung von reinem Cyankalium bis zum Verschwinden der zuerst aufgetretenen rothen Färbung hinzu und fällt dann durch Eintragen eines großen Ueberschusses von Eisenoxydsulfatlösung violetten Cyanpurpur aus. Soll die gelöste Farbe verwandt werden, so empfiehlt sich deren Fällung nach Zusatz einer Spur von Cyankalium mit schwach angesäuerter Kupferlösung. Will man sie mit Zink- oder Bleisalz ausfällen, so müssen diese in die durch Ammoniak schwach alkalisch gemachten rothen Farbstoffe eingetragen werden; zur Fällung des Farbstoffes aus saurer Lösung setzt man ihr eine Spur von gelbem Blutlaugensalz zu, um dann erst mit der sauren Zink- oder Bleilösung zu fällen. Der Körper riecht nach Blausäure und hinterläßt beim Verdunsten der wässerigen Lösung eine purpurn durchscheinende, das Licht mit kupferartigem Metallglanz reflectirende dünne Schicht, die in Wasser sofort sich wieder löst. Auch in Ammoniak und Eisessig ist die Substanz löslich, unlöslich dagegen in Alkohol. Die wässerige Lösung des Purpurs ist neutral, sie färbt, mit Weinsäure versetzt, die Haut. Natronlauge läßt den Körper unverändert, ebenso auch schweflige Säure; durch Chlorkalk dagegen wird er gelblich. Wolle, Seide und albuminirte Baumwolle färben sich in seiner Lösung nur nach vorangegangenen Zusatz von Weinsäure, und zwar mit einem sehr waschechten Purpurroth. Schwache Seifenlauge zerstört aber diese Färbung schon bei 60°.

Zur Darstellung blauer *Farbstoffe* aus *Dimethylanilin* und anderen tertiären aromatischen *Monaminen* benutzt die badische Anilin- und Sodafabrik die von Lauth (2) angegebene gleichzeitige Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Oxydations-

(1) Bulletin de la Société industrielle de Rouen 1878, 114. — (2) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 274.

mitteln auf saure verdünnte Lösung aromatischer Diamine. Sie verwendet dazu das Dimethylanilin, welches zunächst in Nitrosodimethylanilin übergeführt, dann zu Amidodimethylanilin reducirt und schließelich durch Zusatz geeigneter Oxydationsmittel in einen blauen Farbstoff umgewandelt wird. Es dient hierzu eine Eisenchloridlösung oder auch eine äquivalente Menge Kaliumdichromat, die man auf die schwefelwasserstoffhaltige Lösung des Amidodimethylanilins einwirken läßt; doch kann man auch zuerst das Oxydationsmittel und zum Schluß den Schwefelwasserstoff wirken lassen. In diesem Falle aber ist ein rasches Operiren erforderlich und ein größerer Ueberschuß von Schwefelwasserstoff zu verwenden. Zur Abscheidung des Farbstoffes sättigt man die Mischung mit Kochsalz und Chlorzinklösung, filtrirt und entzieht dem Niederschlag durch Auswaschen mit Wasser den leicht löslichen blauen Farbstoff; durch abermalige Fällung desselben mit Kochsalz und Chlorzink ist derselbe in Verbindung mit dem letztern leicht rein zu erhalten.

Zur Darstellung der als Farbstoff verwendbaren *Sulfosäuren* des *Rosanilins*, der *Methylviolette* und verwandter Farbstoffe, sowie zur Erzeugung der Substitutionsderivate derselben ist von der badischen Anilin- und Sodafabrik folgendes Verfahren ausgebildet worden (1). Man trägt 10 kg des bei 110° getrockneten Rosanilins in 40 kg rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydridgehalt ein und zwar bei einer zwischen 120 und 170° liegenden Temperatur. Nach Beendigung der Sulfirung trägt man die Masse in Wasser ein, neutralisirt mit Kalkmilch, erzeugt dann durch Versetzen des Filtrates mit Soda das Natronsalz und dampft die Lösung dieses unter Zusatz von Salzsäure behufs Bildung des sauren Salzes zur Trockne ein. In ähnlicher Weise verfährt man zur Gewinnung der Sulfosäure des Methylvioletts. Die geeignetste Reactionstemperatur liegt hier zwischen 100 und 120°. Läßt man auf diese Sulfursäure die Halogen-derivate der Alkohole einwirken, so entstehen die entsprechen-

(1) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 870.

den methylierten Substitutionsderivate. Die Umsetzung vollzieht sich beim Erhitzen der Substanzmischung in offenen Gefäßen mit Rückflußkühler. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Farbstoffe gestatten die Anwendung saurer Mordants und ermöglichen die Herstellung einer großen Reihe Mischfarben mit sauren Farbstoffen.

Die Untersuchung von Nölting und Reverdin (1) über den Einfluß des Monomethylamins, des Monomethyltoluidins und der beiden Dimethyltoluidine auf den Proceß der *Violett*bildung aus *Dimethylanilin* und *Methylanilin* des Handels haben gezeigt, daß Monomethylanilin bei der Oxydation mit Chlorkupfer ein *Rothviolett* liefert, welches weniger roth war als das durch Einwirkung von Chlormethyl auf Rosanilin entstehende Monomethylrosanilin; das Mono- und Dimethylorthotoluidin gaben beide ein Rothviolett, doch war das Violett der tertiären Base blauer als das der secundären. Die beiden Methylderivate des Paratoluidins liefern wenig glänzende Farbstoffe, so daß bei der Violett-fabrikation auf die Verwendung nur reinen Dimethylanilins und die Fernhaltung der Derivate des Paratoluidins zu halten ist. Das Metatoluidin, welches sich immer in kleinen Mengen im Toluidin des Handels findet, führt bei der Oxydation durch Arsen-säure zu einem Braun. Metatoluidin mit Anilin liefert durch Oxydation Violett; Metatoluidin und Paratoluidin liefern Braun und Metatoluidin mit Orthotoluidin Rothviolett und Grau.

Zur Herstellung von *Methylanilingrün* und *Hofmannviolett* (2) wenden P. Monnet und Fr. Reverdin (3) an Stelle des Methylnitrates Methylchlorid an, welches Sie erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von Methylalkohol mit Chlorwasserstoffsäure (23° B.) in einem Autoclaven auf 100°. Das Reactionsproduct von Methylchlorid und Methylanilinviolett wird nach der Destillation mit einem Alkali von dem Violett durch Filtration geschieden, die im Filtrat enthaltene grüne Base durch

(1) Bull. soc. chim. [3] 29, 148. — (2) JB. f. 1864, 819. — (3) Compt. rend. 85, 1181.

Behandlung mit Säure und einem Zinksalz in die entsprechende Zinkverbindung übergeführt und aus ihr der Farbstoff durch Kochsalz abgeschieden. Rosanilin liefert in ähnlicher Weise mit Methylchlorid behandelt das Hofmannviolett, welches mit dem aus Rosanilinchlorhydrat und Methyljodid erhaltenen identisch ist. Auch Aethylchlorid geht die gleichen Reactionen ein.

A. Wachhausen (1) erhält durch Behandlung der Rückstände der *Fuchsin-* und *Magentarothfabrikation* mit Alkali- oder Alkalicarbonatlösung eine arsenfreie Masse, welche nach dem Waschen und Lösen in Alkohol oder Phenol unter der Einwirkung mit Zink und Salzsäure zu einem reinen braunen Farbstoff führt. Man dampft die alkoholische Lösung ein und fällt den Farbstoff durch Zusatz von Wasser aus.

Gelegentlich einer Mittheilung Ch. Girard's (2) über die von Ihm mit Cavendou untersuchte Einwirkung von *Azoxybenzid* auf die Monamine macht Derselbe die Bemerkung, daß man durch Anwendung des *Diphenylaminchlorhydrates* bei dieser Reaction substituirte *Farbstoffe* von der Natur des *Violanilins* erhalte, wogegen mit *Azobenzid* und dem genannten Chlorhydrat oder dem Methyl-diphenylaminchlorhydrat eine neue Farbstoffreihe entsteht.

Meister, Lucius und Brüning (3) stellen durch Einwirkung war *Diazophenolen* auf die Disulfosäuren des  $\beta$ -Naphthols eine Reihe rother, brauner und gelber Farbstoffe her. Es unterscheidet sich dieses Verfahren von dem nachher zu besprechenden Griess'schen insofern, als auf die Diazophenole die getrennten Disulfosäuren des Betanaphthols und zwar gesondert zur Einwirkung kommen, während nach dem Griess'schen Verfahren Gemische von Disulfosäuren des Naphthols zur Farbstoffbildung verwandt werden. Zur Darstellung und Trennung der Disulfosäuren des Betanaphthols werden 10 kg desselben mit 30 kg englischer Schwefelsäure während 12 Stunden auf 100 bis 110° er-

(1) Engl. Pat. Chem. Ind. 1878, 203. — (2) Bull. soc. chim. [2] 30, 148. — (3) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 410.

hitzt, aus den gebildeten Disulfosäuren die Natronsalze hergestellt, diese in trockenem Zustand mit 3 bis 4 Theilen Spiritus von 80 bis 90° Tralles digerirt, wobei das eine Salz der beiden gebildeten isomeren Disulfosäuren unlöslich zurückbleibt, während das zweite in Lösung geht. Das erstere mit R bezeichnete Salz liefert bei der Verbindung mit Diazophenolen rothe, das zweite mit G bezeichnete Salz gelbe Farbstoffe. Der Reactionsverlauf bei der Farbstoffverbindung und die übrigen zur Einwirkung gebrachten Substanzen sind dieselben wie beim Griesschen Verfahren.

J. P. Griess (1) beschreibt ein Verfahren zur Darstellung von *Farbstoffen* durch paarweise Verbindung von *Diazoverbindungen* mit Phenolen. Unter den *Diazophenolen*, welche zur Farbstoffbildung mit Phenolen geeignet sind, werden Chlor-, Brom-, Nitro- und Sulfosäure- und Carboxylderivate des Diazophenols und -kresols aufgeführt. Unter den Phenolen sind das Phenol, Kresol,  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol,  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure,  $\beta$ -Naphtholsulfosäure, Resorcin, Orcin, Dioxynaphtalin und Dioxynaphtalinsulfosäure genannt. Die durch Zusammentritt von je einem Molekül eins der genannten Diazophenole (in Lösung) mit einem Molekül der Phenole (in alkalischer Lösung) entstehenden Farbstoffe bewegen sich in der Phenolreihe zwischen Gelb, Orange und Braun, in der Naphtolreihe zwischen Violett und Roth. Die Vereinigung dieser Substanzen vollzieht sich in schwach alkalisch gehaltenen wässerigen Lösungen bereits in der Kälte und zwar zwischen der ganzen, zur Reaction gebrachten Substanzmenge. Man fügt dabei das Diazophenol langsam, unter stetem Umrühren der Phenollösung zu. Nach etwa einstündiger Wirkung ist dann die Umsetzung vollendet. In einzelnen Fällen scheidet sich hierbei der Farbstoff von vornherein schon als schwer lösliche Alkaliverbindung ab, in anderen bleibt er in Lösung und bedarf zu seiner Ausscheidung eines Zusatzes von Kochsalz, von Salzsäure oder Essigsäure.

(1) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 804, 409.

Dem in der unten gegebenen Quelle von Bindaschies und Busch (1) ausführlich beschriebenen Verfahren zur fabrikmässigen Darstellung von *Resorcin* und *Eosin* möge Folgendes entnommen werden. Zur Resorcindarstellung läßt man in einem eisernen mit bleiernem Rückflusskühler versehenen Gefäße 90 kg rauchende Schwefelsäure von 80° auf 24 kg in dünnem Strahl zufließendes reines Benzol einwirken. Wenn nach 2 bis 3 Stunden die Sulfurung des Benzols bei dessen Siedepunkt sich vollzogen hat, erwärmt man auf 275°, wobei, nachdem der Rückflusskühler durch einen Destillationshelm ersetzt worden, die ursprünglich vorhandenen Monosulfosäuren des Benzols in Disulfosäuren übergehen, unter gleichzeitigem Ueberdestilliren von Wasser und etwas Benzol. Man gießt nun nach etwa 20 Minuten den Retorteninhalt in ein 2000 l Wasser fassendes Gefäß, erhitzt zum Kochen, neutralisirt mit Kalk, scheidet den gebildeten Gyps durch die Filterpresse ab, erzeugt in dem Filtrat durch Sodazusatz das Natronsalz, filtrirt nochmals von dem entstandenen Kalkcarbonat ab und dampft dieses Filtrat zur vollkommenen Trockne ein. Von dem so gewonnenen Natronsalz der Benzoldisulfosäure versetzt man 60 kg mit 150 kg 76 grädiger Natronlauge und erhitzt in einem gußeisernen Gefäße unter beständigem Umrühren auf 270°; die hierbei allmählich fast fest gewordene Masse bringt man in 500 l kochendem Wasser zur Lösung, säuert mit etwas Salzsäure an, filtrirt von den abgeschiedenen theerigen Massen ab und läßt das Filtrat in einen kupfernen Cylinder von etwa 250 l Inhalt bis zu deren Füllhöhe übertreten. Hier entzieht man ihm das darin enthaltene Resorcin mit einem langsamen, durch die Cylinder tretenden Strom von Aethyläther, der dann vollständig mit Resorcin gesättigt zur Destillation kommt. Hierbei bleibt das Resorcin als ein nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Masse zurück, man entzieht ihm die noch anhaftenden Spuren von Aether mit Wasser durch Erhitzen in emailirten Gefäßen auf 215°. Die

(1) Chem. Ind. 1878, 870; Monit. scientif. [3] 6, 1169.

Product enthält 92 bis 94 Proc. reines Resorcin. Unvollkommener und weniger ausgiebig ist zur Zeit noch die Darstellung der zur Fluoresceinbereitung erforderlichen Phtalsäure. Durch Zusammenschmelzen von 100 Thl. Resorcin mit 75 Thl. Phtalsäureanhydrid bei 210° erhält man nach einstündiger Einwirkung ein beim Erkalten erstarrendes Product, das *Fluorescein*. Soll nun hieraus *Eosin* gelbstich (*Tetrabromfluoresceinnatrium*) erzeugt werden, so läßt man auf die Lösung von 1 kg desselben in 10 l Alkohol 1,1 kg Brom unter Umrühren in dünnem Strahl zufließen. Man fügt nun noch genau dieselbe Quantität Brom zu, wobei das gebildete Tetrabromfluorescein sich abscheidet. Man wäscht dasselbe, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen, zunächst mit wenig Alkohol, dann mit Wasser aus, neutralisirt darauf die im Wasser vertheilte Substanz mit Natronlauge und scheidet das gebildete Natronsalz aus der entstandenen Lösung durch Concentration derselben ab. Nach einem zweiten Verfahren erhält man denselben Körper in einfacherer Weise, doch nicht in so reiner Form, durch Einwirkung einer wässerigen Bromnatriumlösung auf eine alkalische Fluoresceinlösung. Zur Herstellung des *Eosin* blaustiches (*Tetrajodfluoresceinnatrium*) fügt man der alkalischen Fluoresceinlösung eine verdünnte Jodnatriumlösung zu, versetzt dann mit einer Säure, wodurch, da gleichzeitig Fluorescein und Jod frei werden, das krystallinische Tetrajodfluorescein sich abscheidet. Durch Lösen desselben in Natron und Eindampfen dieser Lösung erhält man das fertige Handelsproduct. Seine Lösung zeigt nicht, wie die des entsprechenden Bromderivats, eine Fluorescenz. Ein Brom- und Nitrosubstitutionsproduct des *Fluoresceins*, das *Safrosin*, erhält man durch Versetzen der alkalischen Lösung von 9 kg Tetrabromfluorescein mit 8 kg Natriumnitrat und 15 kg 66 grädiger Schwefelsäure unter Erhitzung bis zum Sieden. Die hierbei sich abscheidende, wie Schwefelmangan gefärbte flockige Substanz wird filtrirt, in Natronlauge gelöst und eingedampft. Aus einer gesättigten alkoholischen Lösung scheidet sich der Körper in kleinen, dem Fuchsin ähnlichen Krystallnadeln ab. Zum Färben und Drucken eignen sich die in Alkohol löslichen *Methyl-* und



*Aethyl*derivate des Eosins ihrer schöneren und echten Farben halber besser als die der in Wasser löslichen Derivate. Zur Darstellung des *Methylfluoresceins* mischt man 5 kg Tetrabromfluorescein mit 10 l Methylalkohol und 9 kg 66 grädiger Schwefelsäure, erwärmt dies in einem mit Rückflusskühler versehenen Gefäße während 4 Stunden im Wasserbade, scheidet dann den gebildeten Farbstoff durch Eingießen der Mischung in eine große Menge Wasser aus, führt den gebildeten Niederschlag auf das Kaliumsalz über und behandelt dies zur Entfernung des noch vorhandenen Tetrabromfluoresceins mit einer kochenden Lösung von Kaliumcarbonat. Es läßt sich dann die Verbindung nach dem Filtriren und Trocknen in einem Gemisch von gleichen Theilen Wasser und Alkohol unter Entwicklung einer ausgezeichneten Fluorescenz leicht lösen.

Ueber das Färben mit *Gallein* (1) und *Cörolein* (2) hat Durand (3) folgende Mittheilungen gemacht. Zum Färben mit *Gallein* dient am zweckmäßigsten dessen Verbindung mit Chromoxyd, die man erhält durch Mischung von 40 l Galleinpaste mit 20 l Gummimasse und 4 l Chromacetat von 18° B. Die aufgedruckten verwandten Stoffe müssen zuvor mit Ammoniumoleat behandelt werden. Baumwolle und Wolle werden sehr leicht, wenn sie mit einer Lösung von Chromalaun behandelt sind, leicht vom *Gallein* gefärbt. Mit Bleioxyd gebeizte Baumwolle färbt sich violettgrau. Zum Färben mit *Cörolein* ist dem Wasser seiner Lösung bestimmten Wasser oder auch der Druckfarbe Natriumsulfat zuzufügen. Für Wolle soll man auf 10 l *Cörolein* 30 l Gummimasse,  $1\frac{1}{2}$  l Glycerin und unmittelbar vor dem Gebrauch noch  $1\frac{1}{4}$  l Natriumdisulfid nehmen; für Baumwolle wird ein Gemisch aus 20 l Gummiwasser, 8 l *Cörolein*, 2 l Disulfid und 2 l Natriumacetat von 18° B. empfohlen. Der Zusatz von Alizarin oder anderweitigem gelbem Farbstoff wirkt bronce- und olivenartige, durch Beständigkeit sich auszeichnende

Färbungen erzielt. Das Cörolein lässt sich wie Indigo reduciren und durch den atmosphärischen Sauerstoff reoxydiren. Als sehr kräftiges, beim Färben und Drucken hier verwendbares Reducionsmittel empfiehlt sich Zinkstaub mit Ammoniakwasser; der Körper färbt so echt wie Alizarin. Das Cörolein wird erhalten durch Behandlung des zuvor getrockneten Galleins mit der 10fachen Menge Schwefelsäure bei 200°. Das durch Eingießen in Wasser abgeschiedene Reactionsproduct stellt nach dem vollkommenen Auswaschen einen weder von Säuren, noch von Alkalien zu verändernden Körper dar, der von den bekannten grünen Farbstoffen der einzig echte ist.

Th. Diehl und V. Merz (1) erhalten das *Trinitronaphtol* (2) in folgender Weise. Sie zertheilen einen Theil Dinitronaphtol in 10 bis 15 Thl. concentrirter Schwefelsäure und fügen der gut gekühlten und durchgührten Mischung allmählich das ein Drittel- bis ein- und einhalbfache der theoretischen Menge rauchender Salpetersäure hinzu. Man lässt nun während 10 Tage bei stetigem Umrühren die Reactionsmasse in kaltem Wasser stehen. Gießt man dann das Gemisch in kaltes Wasser aus, so scheidet sich das Trinitronaphtol als krystallinischer Körper mit den Eigenschaften eines glänzenden gelben Farbstoffes ab.

Durch Zusatz von Oxydationsmitteln beim Verschmelzen des *anthrachinonsulfosauren Natriums* (3) erzielt man sowohl die Bildung von schwefelsauren anstatt schwefligeauren Salzen als verhindert auch die Entstehung nicht färbender Reactionsproducte in der Schmelze.

Einer ausführlichen Abhandlung von A. Kopp (4) über die *Verarbeitung des Anthracens* und die Darstellung des *künstlichen Alizarins* sollen hier einige wichtigere Angaben für diese Fabrikation entlehnt werden. Zur Gewinnung des Anthracens aus dem Theer unterwirft man denselben, nachdem er zuvor durch mehrtägiges Erwärmen entwässert worden, der Destilla-

(1) Chem. Ind. 1878, 385. — (2) JB. f. 1877, 580. — (3) Zeitschr. f. d. chemische Großgewerbe 2, 461. — (4) Monit. scientif. [8] 2, 1147 bis 1168; Chem. Ind. 1878, 405.

tion. Erst die bei 300° übergehenden sogenannten Gräthe enthalten das Anthracen und dieses findet sich von da ab bis zum Schluß der Destillation d. h. bis zur Vercrackung des Retortinhalts; doch sind die zuerst übergehenden Anthracenportionen am leichtesten zu reinigen, während die zuletzt destillierten, sehr viel Chrysen und Pyren enthaltenden Antheile ein geringwerthiges, nur schwierig zu reinigendes Anthracen darstellen. Man entzieht diesen bei der Kälte butterartig erstarrenden Massen die Hauptmenge des Oels entweder durch Centrifugen, oder durch Filterpressen, unterwirft den Rückstand der Auswaschung mit leichtem Theeröl oder Petroleumessenz in der Regel bei höherer Temperatur, wodurch dem Anthracen die noch anhaftenden schweren Oele, wie das Naphtalin und Phenanthren entzogen werden. Die nach dem Abpressen und Verjagen der leichten Oele bleibende grüne Masse von 205 bis 208° Schmelzpunkt wird in geeigneten Retorten mit Hülfe eines Stromes überhitzten Wasserdampfes der Sublimation unterworfen, wobei ein ziemlich weißes Product in dünnen Blättchen mit dem Schmelzpunkt 215° resultirt. Dieses etwa 50 bis 60 Proc. reines Anthracen enthaltende Präparat unterwirft man, um es dem Angriff der Oxydationsmittel möglichst zugänglich zu machen, einer Mahlung. Die Oxydation selbst vollzieht sich unter Einwirkung eines Gemisches von doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure, doch muß ein Ueberschuß des Oxydationsmittels vermieden werden, sofern nicht ein nur sehr schwierig weiter zu reinigendes Anthrachinon resultiren soll. Die 8 bis 10 Stunden lang in der Siedehitze bewirkte Oxydation führt zu einem rüthlichgelben amorphen Pulver, dem Rohanthrachinon, welches nach der Filtration, Auswaschung und Trocknung mit der etwa zwei- und einhalbfachen Menge 66 grädiger Schwefelsäure in einem mit Rührwerk versehenen gußeisernen Kasten bei einer Temperatur von 80 bis 100° gelöst wird. Die tiefschwarze Lösung wird dann in flache Bleiwannen ausgegossen und der langsamen Erkaltung überlassen, wobei das reine Chinon zum größten Theil krystallinisch sich abscheidet; doch trägt man dieses mit der Gesamtmasse in etwa die 20 fache Menge kochenden Wassers

ein, wobei alles Chinon als ein gelblichweißes Pulver sich ausscheidet, während die Verunreinigung, resp. deren Sulfosäuren in die wässrige Lösung übergehen. Dieselbe ist braun, wenn der erste Oxydationsproceß richtig geleitet worden, schwärzlich, wenn eine Ueberoxydation stattgefunden hatte. Auch besitzt dann das abgeschiedene Chinon keine reine Farbe, immer aber wird dieses Product nach der Filtration und Trocknung einer Sublimation im überhitzten Dampfstrom unterworfen. Man erhält so ein Sublimat, welches 98 Proc. Anthrachinon enthält. Zur Ueberführung des Anthrachinons in Sulfosäure wird dasselbe in zweckmäßiger Weise mit der bei gewöhnlicher Temperatur festen, 45 Proc. Anhydrid enthaltenen rauchenden Schwefelsäure im Verhältniß von 100 kg Anthrachinon zu 100 kg Säuren in einem emaillirten gußeisernen und mit Rührern versehenen Gefäße unter allmählicher Erhöhung der Temperatur bis 160° behandelt. Nach einstündiger Einwirkung trägt man das Reactionsgemisch in kochendes Wasser ein, filtrirt das nicht sulfirte Anthrachinon ab, neutralisirt es mit Natronlauge und scheidet durch Filtration das hierbei niederfallende, fast gänzlich ungelöste anthrachinonmonosulfosaure Natrium von dem in Lösung bleibenden disulfosauren Natrium. Man dampft diese Lösung zur Abscheidung des vorhandenen Glaubersalzes ein und benutzt den bleibenden Rest nach weiterem Eindampfen bis zur Ausscheidung des disulfosauren Natriums, später zur alkalischen Schmelze auf ein Alizarin mit Gelbstich; soll lediglich solches Gelbstichalizarin hergestellt werden, so verwendet man bei der Sulfirung die doppelte Menge von Schwefelsäureanhydrid. Die Umsetzung der anthrachinon-sulfosauren Natriumsalze zu Alizarin resp. Purpurin (Alizarin mit Gelbstich) vollzog man anfangs durch Zusammenschmelzen derselben mit Natron theils in offenen mit Rührern versehenen Gefäßen, theils in Backofen ähnlichen, etagenartig mit Blechplatten durchzogenen Vorrichtungen, in denen die Schmelzmassen in dünnen Schichten bei 170 bis 190° einer Art Röstung ausgesetzt wurden. Neuerdings jedoch bewirkt man die Schmelzoperation in dampfdicht geschlossenen liegenden oder stehen-

den, mit Rührern versehenen schmiedeeisernen Cylindern. Setzt man hierbei der Schmelzmasse nur etwa 2 Proc. des angewandten disulfosauren Natriumsalzes und 14 Proc. des monosulfosauren Natriumsalzes an Kaliumchlorat zu, so vollzieht sich die Umsetzung des sulfosauren Natriums in Alizarin resp. Purpurin fast ohne Nebenreaction. Auf ein Theil sulfosaures Natrium nimmt man 3 Theile caustisches Natron und die zur Verflüssigung erforderliche Wassermenge. Die Reaction ist bei allmählichem Erwärmen auf 165 bis 170°, wobei man beständig umrührt, nach 2 bis 3 mal 24 Stunden beendet. Es ist dies an der Unlöslichkeit des probeweis ausgefällten Alizarins in Kalkwasser zu erkennen. Man entleert nun den Kessel durch den in ihm herrschenden Dampfdruck und zwar in dünnem Strahl nach einem großen, sehr verdünnte kochende Schwefel- oder Salzsäure enthaltenen Holzbottich. Das hierbei unter schwefeliger Säure-Entwicklung sich abscheidende gelbe flockige Alizarin wird durch die Filterpresse von der Salzlauge geschieden, bis zu vollständiger Neutralität ausgewaschen und als 10 bis 20 procentige Paste in den Handel gebracht. Zur Regeneration der bei der Oxydation des Anthracens in großen Mengen gebrauchten Chromsäure neutralisirt man die chromoxydhaltige Oxydationslauge mit Kalk, filtrirt vom gebildeten Gyps ab und fällt durch weiteren Kalkzusatz das Chromoxyd, welches mit überschüssigem Kalk in Flammenöfen geglüht in Calciumchlorat übergeht. Aus diesem gewinnt man dann mittelst Potasche Kaliumchromat. Bindeschedler und Busch verdampfen die Chromlauge zur Trocknung und schmelzen den aufs Feinste gepulverten Rückstand mit Kochsalz zusammen, ziehen die Schmelze mit Wasser aus und schmelzen den Rückstand mit Salpeter.

A. Hopp (1) berichtet ferner über die *technische Herstellung des Nitroalizarins*. Es wird dasselbe im Besondern von der badischen Anilin- und Sodafabrik in größerer Menge in den Handel gebracht und von dieser Firma nach einem von Caro

(1) Monit. scientif. [8] 8, 1162; Chem. Ind. 1878, 409.

ausgebildeten Verfahren hergestellt. Man läßt danach auf das in geschlossenen Kammern zu dünnen Schichten ausgebreitete Alizarin Nitrosedämpfe einwirken; auch durch Einwirkung solcher Dämpfe auf eine Lösung des Alizarins in Aether, Petroleum, Eisessig oder Nitrobenzol läßt sich dieser Körper herstellen. Zur Nitrirung einer essigsäuren Alizarinlösung kann auch ein Gemisch von Salpeterschwefelsäure verwandt werden; durch mehrmalige Behandlung des erhaltenen Orange mit Potaschelösung ist der Farbstoff rein zu gewinnen. Grawitz erhält drei verschiedene Nitroalizarine, je nach den Einwirkungsmengen von Salpetersäure und schwefelsaurer Alizarinlösung. Nach Nienhaus und Rosenstiehl bildet sich bei der Einwirkung von Untersalpetersäure auf eine essigsäure, alkoholische u. s. w. Lösung Anthrachinon und entsteht Orange nur bei Anwendung von salpetrigs. Dämpfen. Am besten verwendet man hierzu eine Lösung von Alizarin in Ligroin; wenn eine kleine in Wasser gelöste Probe des Destillationsproductes durch Kalilauge gelbroth wird, so unterbricht man den Proceß, filtrirt, presst den Rückstand ab, löst ihn in verdünnter kochender Lauge, verjagt das anhaftende Ligroin durch Kochen und fällt den Farbstoff mit Salzsäure. — Zur Erzeugung des *Alizarinblaus* erwärmen Bindschedler und Busch nach Angaben von Koch gleiche Theile concentrirtester Schwefelsäure und fast wasserfreien Glycerins mit  $\frac{1}{5}$  ihres Gewichtes Nitroalizarin auf 200°. Nach beendigter Reaction wird die Masse in alkalisches Wasser eingetragen und mit Zinkstaub reducirt. Ist Lösung eingetreten, so wird filtrirt und durch Einleiten von Luft in das Filtrat das Alizarinblau ausgefällt, das übrigens noch einer Reinigung bedarf.

Zur Unterscheidung des künstlichen *Alizarins* vom natürlichen unterwirft Goppelsröder (1) das Untersuchungsobject der Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern und schließt aus etwa zuerst absublimirendem Anthrachinon auf künstliches Ali-

(1) Dingl. pol. J. 282, 96.

sarin. Nach einem zweiten Verfahren soll der zu untersuchende Farbstoff in concentrirter heißer Alaunlösung gelöst, filtrirt und nach der Abkühlung nochmals filtrirt werden. Zeigt nun das Filtrat die Fluorescenz des Purpurins, so war der behandelte Farbstoff natürliches Alizarin.

Das *Alizarinblau* aus Mononitroalizarin, dessen Bildung Prud' Homme (1) beobachtet und welches Brunck (2) in größeren Mengen darzustellen gelehrt hat, sublimirt nach den Beobachtungen des Letztern (3) unter Entwicklung eines violett-rothen Dampfes wie Indigo in schwarzen Nadeln; es löst sich in Alkohol, in Essigsäure und in Alkalien. Mit Baryt und Kali giebt es blaugrüne Lacke. In concentrirten Säuren löst sich die Substanz mit rother Farbe. Das zum Sieden erhitzte Farbad liefert mit Thonerdebeizen Blauviolett, mit Eisenbeizen Blaugrün, mit Chrombeizen Violett, mit Zinnbeizen Violettroth. Es empfehlen sich besonders als Beizen das Ferrocyankalium und Chromacetat. Die resultirende Färbung ist vollkommen echt, denn sie widersteht der Seife, den Säuren, dem Chlor und dem Licht. In saurem Bade nimmt Wolle den Farbstoff auch ohne Beize auf. Das Alizarinblau ist nach Prud' Homme in alkalischer Lösung reducirbar und liefert wie der Indigo eine Küpe, die rosa gefärbt ist und mit einem blaugrünen Schaum sich überdeckt. In die Küpe eingetauchte Faser nimmt den Farbstoff auf und färbt sich unter dem oxydirenden Einfluß der Luft fast indigoblau.

C. H. Courtois und Comp. (4) beschreiben die Herstellung verschieden gefärbter *Alizarinlacke*.

A. Rosenstiehl (5) veröffentlicht in längerer Abhandlung die Resultate Seiner Untersuchung über die färbenden Substanzen des Garancins und des *Pseudopurpurins*. Er kommt

(1) Ber. 1878, 522. — (2) Daselbst. — (3) Monit. scientif. [8] 8, 431. — (4) Monit. de la teinture [5] 1, 33; Chem. Ind. 1878, 92. — (5) Ann. chim. phys. [5] 18, 248 bis 264; siehe auch über Pseudopurpurin Liebermann und Plath, JB. f. 1877, 589.

unter anderem zu folgendem Resultate über die Zusammensetzung des *Garancins*. Dasselbe enthält: Pseudopurpurin, Garancinorange, Purpurin, Purpuroxanthin und Alizarin. Von diesen fünf Substanzen entstehen vier unter dem Einfluß der verschiedenen technischen Operationen, denen die Krappwurzel unterworfen wird, auf Kosten des Pseudopurpurins. Es waltet unter ihnen vor das Purpurin mit seinem Hydrat, wogegen Purpuroxanthin und Garancinorange nur in sehr geringer Menge entstehen.

A. Müller und Jakobs (1) verwenden als *Türkischrothmordant* ein Gemisch aus 3 bis 4 Thl. pyroterebinschwefelsaurem Natrium mit 6 bis 7 Thl. ricinusölschwefelsaurem Natrium. Es soll dasselbe die sonst bei der Türkischrothfärberei oft zu wiederholenden Weißbäder vollkommen ersetzen.

Nach E. Schunck (2) enthält das zur Herstellung von *Indigo* benutzte *Polygonum tinctorium* in seinen Blättern eine mit dem *Indican* wahrscheinlich identische Substanz. Der in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Körper zerfällt durch Säuren in *Indigblau* und eine die Glucosereaction zeigende Substanz. Die wässrige Lösung des Körpers scheidet nach dem Kochen, mit Säure behandelt, nicht mehr Indigblau, sondern wie das *Indican* Indigroth ab. Zur Gewinnung dieser Farbsubstanz werden die getrockneten und zerriebenen Blätter mit Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung wird eingedampft, der braune wässrige Rückstand durch Filtration vom Chlorophyll und fettigen Substanzen geschieden, das Filtrat mit Bleiacetat versetzt, der entstehende schmutziggelbe Niederschlag abfiltrirt, dieses Filtrat sodann mit basischem Bleiacetat gefällt, der entstehende gelbe Niederschlag ebenfalls filtrirt, hierauf mit warmem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, endlich in absolutem Alkohol suspendirt und durch einen Kohlensäurestrom zersetzt. Nachdem das entstandene Bleicarbonat abgeschieden, dampft man das Filtrat in einem Luftstrom ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf,

(1) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 199. — (2) Chem. News 32, 223.



fällt aus dieser Lösung das Blei als Schwefelblei, dampft das Filtrat hiervon nochmals ein, extrahirt den Rückstand mit Aether und gewinnt schließlich aus dieser Lösung nach dem Verdampfen des Aethers einen amorphen gelben Rückstand, der alle Eigenschaften des Indicans zeigt. Wie Versuche an frischen Blättern zeigten, enthalten dieselben keinen fertig gebildeten Farbstoff und entsteht das Indigblau in ihren Zellen nur nach Sistirung des Lebensprocesses. Auch in den Blättern einiger Orchideen hat Schunck Indican nachgewiesen.

Zur Herstellung des *Morins* (1) und eines neuen Farbstoffs, des *Cotinins*, für Färbereizwecke geben Nowak und Benda (2) folgendes Verfahren. Man kocht 200 kg geraspелtes Gelbholz oder Fisetholz mit einer Lösung von 4,5 kg krystallisirter Soda in 500 l Wasser aus, dampft diesen Auszug dann auf 1,04 l spec. Gewicht ein und läßt nun erkalten, wobei der gelöste Farbstoff sich abscheidet. Durch nochmaliges Versetzen der zurückbleibenden Lösung mit Soda und abermalige Concentration durch Eindampfen wird eine weitere Menge Farbstoff abgeschieden. Das erzielte Product besitzt die 60fache Färbekraft von der der Hölzer.

F. Secours und A. Guillemak (3) behandeln zur Darstellung von *Chlorophyll* die mit Wasser zerquetschten Blätter von Spinat, Nesseln u. s. w. mit kochender Natronlauge, versetzen die erhaltene Lösung mit Alaun, filtriren und pressen der erzeugten Chlorophylllack ab, lösen denselben durch Zusatz entweder von Phosphaten, Citraten oder Ditartraten der Alkalimetalle auf und benutzen die so gewonnene Chlorophylllösung zur Grünfärbung von Gemüseconserven u. s. w.

Einen der *Cochenille* ähnlichen Farbstoff „Ponceaion“ erhält L. Thomson (4) durch Kochen einer concentrirten Cyankaliumlösung mit Quecksilberoxyd oder -nitrat, darauffolgendes Mischen dieser Flüssigkeit mit der 3fachen Menge concentrirter

(1) JB. f. 1875, 848. — (2) D. R. P. Chem. Ind. 1878, 269. —  
(3) Chem. Ind. 1878, 91. — (4) Chem. Ind. 1878, 124.

Natronlösung und Durchschütteln der erkalteten abgegossenen Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff. Es entsteht hierdurch ein zuerst weiß, gelb und schließlich schwarz werdender Niederschlag, der nach mehrtägigem Stehen scharlachroth wird. Der Körper erinnert qualitativ an Zinnober, doch enthält er nach Thomson auch Kohlenstoff und Wasserstoff. Durch Einwirkung schwefelkohlenstoffhaltigen Leuchtgases auf eine alkoholische Quecksilbercyanidlösung entsteht als Endproduct ebenfalls dieser Körper.

E. Savigny und A. Collinseau (1) gewinnen aus dem rothen Kohl einen blauen Farbstoff, das *Caulin*, der mit verschiedenen Metallsalzen gefällt verschieden gefärbte, als Farbstoffe brauchbare Niederschläge liefert.

Zum Zweck der Herstellung von *Farben aus Eisenabfällen* lassen R. und Ch. Steinau (2) Luft und Wasser auf gereinigte Schmiedeeisendrehspähne in möglichst großer Oberfläche in einem geeigneten Apparate einwirken. Das in reichlicher Menge dabei entstehende Eisenoxydhydrat ist direct zur Herstellung von Gelb zu verwenden. Glüht man dasselbe im Brennofen und schützt es gegen die Einwirkung der Feuerluft, so erhält man Roth und eine geeignete schwarze Farbe, wenn gleichzeitig reducirende Körper, wie Kohle oder Schwefel, darauf einwirken.

W. Salter (3) bespricht die Darstellungsweise gelber, rother, grüner und brauner *Thalliumfarben*, die sich durch ihre Eigenschaften zum Theil zu Palettenfarben empfehlen.

M. Glasenapp (4) beschreibt die Herstellung einer hauptsächlich aus Schwefelblei und Leinölfirnis sich zusammensetzenden dunkelgrauen, fast schwarzen *Farbe* von ausgezeichnete Deckkraft.

W. Reissig (5) empfiehlt zum Anstrich der Wände von Wohnräumen die alkoholische Lösung von stearinsäurem Na-

(1) Chem. Ind. 1878, 91. — (2) Chem. Ind. 1878, 55. — (3) Chem. Ind. 1878, 128. — (4) Dingl. pol. J. 293, 194. — (5) Chem. Ind. 1878, 180.

trium, also gewöhnlicher Seife und mischt, wenn, wie in Spitälern oder in Stallungen für kranke Thiere hygienische Zwecke verfolgt werden, der Mischung gewisse desinficirende Stoffe bei.

---

Photographie.

Abney (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Entwicklung *photographischer Bilder* fortgesetzt.

(1) Phil. Mag. [5] 5, 61. — (2) JB. f. 1877, 1246.



# Mineralogie.

---

**Allgemeines : Krystallographie ; Reactionen ; Strukturformeln.**

Von A. Schrauf's (1) Atlas der *Krystallformen* erschien die fünfte (2) Lieferung, Cerussit bis Cyanit enthaltend.

H. C. Bolton (3) prüfte im weiteren Verlauf Seiner Untersuchungen über die *Wirkung organischer Säuren auf Mineralien* (4) im Ganzen 90 Species in 120 Exemplaren. In erster Linie kamen Citronensäure, Weinsäure und Oxalsäure zur Verwendung, in einzelnen Fällen auch Aepfelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Benzoëssäure, Pyrogallussäure und Pikrinsäure. Er hofft, daß sich diese Untersuchungsmethode auch zur quantitativen Analyse werde benutzen lassen und ist geneigt, einigen der genannten organischen Säuren eine große geologische Rolle zuzuschreiben, indem vielleicht manche der Reactionen, welche man bislang auf die ungenügend studirten Huminkörper zurückführte, sich vielmehr unter Mitwirkung der genannten Säuren vollziehen, Wir entnehmen der umfangreichen Arbeit die Schlufstabelle,

(1) Wien; Jahrb. Min. 1878, 206. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 1184. —

(3) Chem. News 37, 14, 24, 65, 86, 98 u. 148. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1249.

welche die unter Anwendung von Citronensäure enthaltenen Resultate zusammenfasst.

Das feine Pulver ist in einer Lösung von Citronensäure löslich :

A. in der Kälte :

a. ohne Gasentwicklung : Brucit, Bleivitriol, Pyromorphit<sup>1)</sup>, Vivianit;

b. unter Entwicklung von Kohlensäure : Kalkspath, Dolomit<sup>1)</sup>, Ankerit<sup>1)</sup>, Gurhofian, Manganspath<sup>1)</sup>, Zinkspath<sup>1)</sup>, Witherit, Strontianit, Barytocalcit, Weißbleierz, Malachit, Kupferlasur;

c. unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff : Antimonglanz, Bleiglantz, Zinkblende, Magnetkies.

B. beim Kochen :

a. ohne Gasentwicklung : Rothsinkers, Gyps<sup>1)</sup>, Apatit<sup>1)</sup>, Rothkupferers, Limonit<sup>1)</sup>;

b. unter Entwicklung von Kohlensäure : Magnesit, Eisenspath, Pyrolusit<sup>2)</sup>, Wad<sup>2)</sup>, Hausmannit<sup>2)</sup>, Manganit<sup>2)</sup>, Psilomelan;

c. unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff : Buntkupferers, Bournonit<sup>1)</sup>;

d. unter Gallertbildung : Willemit, Datolith, Pektolith, Kieselzink, Natrolith;

e. unter Abscheidung von Kieselsäure : Wollastonit, Chrysolith, Chondroit<sup>2)</sup>, Kieselkupfer, Prehnit<sup>1)</sup>, Apophyllit<sup>1)</sup>, Kieselmangan, Analcim, Chabasit, Stilbit, Serpentin, Chrysotyl<sup>1)</sup>, Retinalith, Dowsylith.

C. bei Zusatz von  $\text{KNO}_3$  : Silberglantz, Kupferglantz, Eisenkies, Strahlkies, Rothnickelkies, Speiskobalt, Kupferkies, Ullmannit, Arsenkies, Fahlers, Uranpechers.

D. bei Zusatz von  $\text{NH}_4\text{F}$  : Olivin, Wernerit, Orthoklas, Albit, Labrador, Augit, Diopsid, Herablende, Cyanit, Talk<sup>1)</sup>, Spodumen<sup>1)</sup>, Almandin, Epidot.

Unlöslich sind : Molybdänglanz, Zinnober, Magneteisen, Rotheisenstein, Chromeisenstein, Franklinit, Kryolith, Flusspath, Samarakit, Muscovit, Biotit, Ripidolith, Turmalin.

<sup>1)</sup> Nur schwer löslich, beziehungsweise zersetzlich. — <sup>2)</sup> Die Kohlensäure entsteht durch Zersetzung der Citronensäure.

Nach einer späteren Mittheilung (1) wandte Bolton, um die Zahl der zuletzt genannten unzersetzlichen Mineralien noch zu vermindern, ein Gemenge von Citronensäure und Jodkalium an, durch welches Zinnober, Magneteisen, Rotheisenstein und

(1) Separatabdruck aus *Annals of the N. Y. Academy of Sciences*; *Chem. News* 33, 168.

Franklinit zersetzt wurden, so daß von den geprüften 90 Species sich nur 9 als unangreifbar herausstellten.

L. Dieulafait (1) nimmt in weiterer Verfolgung Seiner Arbeiten (2) als *erste Quelle der Strontium- und Baryumverbindungen* die Urgesteine und ihre Mineralien an, für deren einige Er den Gehalt an Strontium und Baryum nachweist (Orthoklas, Oligoklas, Albit, Glimmer, Gneis, Granit, Syenit). Aus diesen sind die beiden Elemente unter Mitwirkung schwefelnder Stoffe (für deren Betheiligung Er das Mitvorkommen der Schwefelmetalle auf den Barytlagerstätten beweisend hält) ausgelaugt worden. Aus den Sulfuriden bilden sich kohlen- und schwefels. Strontium und Baryum, letzteres bedeutend schwerer in Wasser löslich, als ersteres. Den Meeren zugeführt schlugen sich die betreffenden Verbindungen gleichzeitig mit Gyps nieder, dessen Gehalt an Ammoniak und organischen Stoffen (3) wiederum Reductionen der Sulfate und dadurch größere Transportfähigkeit derselben einleiten können, Processe, denen dann wieder Oxydierungen folgen. Wenn Dieulafait in dem Zusammenvorkommen von Schwefelmetallen mit Baryt die Entstammung auch der Metalle aus den Mineralien der Urgesteine als höchst wahrscheinlich annimmt, die experimentelle Stützung dieser Annahme aber auf später verschiebt, so ist an die Arbeiten Sandberger's (4) zu erinnern.

Gaudin (5) publicirt eine kurze Notiz über Seine Ansichten, die *atomistische Structur einiger Mineralien* (*Anatas, Scheelit, Molybdänblei, Smaragd*) betreffend.

---

#### Elemente.

K. Martin (6) beschreibt als Beitrag zur Streitfrage über die Hemiëdrie des *Diamanten* (7) einen Krystall der Combina-

(1) Comp. rend. 33, 984. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1870. — (3) Vgl. diesen JB. unter Meerwasser. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1855. — (5) Compt. rend. 33, 66. — (6) Zeitschr. geol. Ges. 20, 521; im Ann. Jahrb. Min. 1879, 156. — (7) Vgl. JB. f. 1877, 1256.

tion m O. O., bei welchem aber die abwechselnden Oktaëderflächen physikalisch so verschieden beschaffen sind, daß Er hemiëdrische Formen annimmt. Allerdings war der betreffende Krystall der einzige unter 50 Exemplaren, der die Hemiëdrie deutlich zeigte. — A. Sadebeck (1) hält hiergegen Seine Ansicht, der Diamant sei holoëdrisch, aufrecht.

F. A. Genth (2) analysirte vier Varitäten *gediegenen Tellurs* aus Colorado.

1. In Krystallen, oft Quarz einschließend, oder in Platten zwischen Erzgemenen, die aus Calaverit, Coloradoit, Eisenkies und einem vielleicht mit Roscoelith (s. daselbst) zu vereinigenden Mineral bestehen; Keystone-, Mountain-, Lion- und Dun-Ravengrube, Magnoliadistrict, Boulder County. —

2. Blasige, wie geschmolzen aussehende Masse, offenbar trotz scheinbarer Homogenität ein sehr inniges Gemenge von Tellur mit Quarz und Silicates; vom Finder, Th. Berdell, mit dem besonderen Namen *Lionit* belegt; Mountain-, Liongrube. — 3. Sehr kleine, glänzende, stark verzerrte Krystalle in Hohlräumen von Quarz; Smugglergrube, Ballaratdistrict, Boulder County. —

4. Probe des in größten Massen (angeblich bis 12 kg schwer) vorkommenden Tellurs, körnig bis stängelig, in Hohlräumen und oberflächlich an Tellurigsäureanhydrid oxydirt; John-Jaygrube, Centraldistrict, Boulder County in einer Tiefe von 9 bis 10 m:

|     | Te                  | Au   | Ag   | Hg   | Cu   | Pb   | Fe                 | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | X <sup>1)</sup>     | Summe                 |
|-----|---------------------|------|------|------|------|------|--------------------|-------------------------------|---------------------|-----------------------|
| 1.  | 96,91               | 0,60 | 0,07 | Spur | —    | —    | 0,78 <sup>2)</sup> | 0,49                          | 1,15 <sup>3)</sup>  | 100 <sup>4)</sup>     |
| 2a. | 55,86               | 1,88 | 0,25 | —    | —    | —    | —                  | —                             | 41,52 <sup>5)</sup> | 99,01                 |
| b.  | 55,54               | 1,53 | 0,25 | —    | —    | —    | —                  | —                             | 42,50 <sup>6)</sup> | 99,82                 |
| 3a. | 92,29               | 3,40 | 1,69 | 1,07 | 0,51 | 0,74 | 0,12               | —                             | 0,12 <sup>7)</sup>  | 99,94 <sup>8)</sup>   |
| b.  | 93,64 <sup>9)</sup> | 2,18 | 1,15 | 1,34 | 0,48 | 1,02 | 0,18               | —                             | 0,06 <sup>7)</sup>  | 100 <sup>10)</sup>    |
| 4.  | 97,94               | 1,04 | 0,20 | —    | —    | —    | 0,89               | —                             | —                   | 100,39 <sup>11)</sup> |

1) Sonstiges. — 2) FeO. — 3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O. — 4) Nach Abzug von 3,90 Proc. Quarz. — 5) Des Näheren: 34,72 Proc. SiO<sub>2</sub>, 6,15 Proc. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,17 Proc. MgO, 0,48 Proc. CaO. — 6) Des Näheren: 35,91 Proc. SiO<sub>2</sub>, 6,14 Proc. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,19 Proc. MgO, 0,36 Proc. CaO. — 7) MgO. — 8) Nach Abzug von 28,04 Proc. Quarz. — 9) Aus der Differenz bestimmt. — 10) Nach Abzug von 65,34 Proc. Quarz. — 11) Nach Abzug von 14,08 Proc. Quarz, aber einschließend 0,39 Proc. Zn.

Spec. Gew. 1. = 6,275; 2. = 4,005.

Ueber das, vielleicht tellurische, *Eisen* von Ovifak vgl. unter Meteoriten.

(1) Zeitschr. geol. Ges. **33**, 605. — (2) Separatabdruck aus Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania; Zeitschr. Kryst. **3**, 1; vgl. JB. f. 1877, 1256, wo zwei der betreffenden Analysen bereits publiciert wurden.

G. vom Rath (1) schildert eine *Kupferstufe* vom Obern See, misst ein Hexakisoktaëder, dessen Winkel auf  $\frac{7}{12} O \frac{9}{16}$  oder  $\frac{13}{16} O \frac{9}{16}$  hinweisen und beschreibt Fortwachsungserscheinungen: auf die Pyramiden der Combination  $\infty O \infty \cdot \infty O \frac{5}{2}$  sind kappenförmige Gebilde der Combination  $\infty O \cdot \frac{13}{16} O \frac{9}{16}$  aufgesetzt.

A. Sadebeck (2) bespricht die Krystallotektonik des *Silbers*. — G. vom Rath (3) beschreibt eine der früher von Ihm (4) abgebildeten Goldplatte sehr ähnliche sternförmige *Silberplatte* von Kongsberg.

E. Döll (5) gelangt in einem Vortrage zu dem Resultate, daß sämtliches *Gold*, welche immer die Lagerstätte sein möge, wässerigen Ursprungs ist.

Selenide; Telluride; Arsenide; Arseno-Sulfuride; einfache Sulfuride; Sulfosalze.

J. W. Mallet (6) analysirte den *Guanajuatit* (7) und fand:

| Se    | S    | Bi    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | Summe  |
|-------|------|-------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------|
| 81,64 | 0,61 | 59,92 | 2,58                           | Spur                           | 8,47             | 1,16             | 99,68. |

Da die analysirte Substanz neben der Selenschwefelwismuthverbindung 6,72 Proc. Halloysit, 0,56 Proc. Quarz und 0,18 Proc. hygroskopisches Wasser enthielt, da ferner der Schwefel nicht (wie Fernandez annahm) als Pyrit beigemengt, sondern als Vertreter des Selens vorhanden ist, so berechnet sich die procentliche Zusammensetzung zu 34,33 Proc. Se, 0,66 Proc. S und 65,01 Proc. Bi und das Atomverhältniß Bi : Se : S = 310 : 432 : 21 oder Bi : (Se, S) = 310 : 453 = 2 : 2,922, der Formel Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 169; im Auss. Jahrb. Min. 1878, 880. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 298; im Auss. Jahrb. Min. 1879, 85. — (3) Zeitschr. Kryst. 2, 12; im Auss. Jahrb. Min. 1879, 405. — (4) JB. f. 1877, 1258. — (5) Ueber die Entstehung des Goldes auf dessen Lagerstätten, Wien 1878. — (6) Sill. Am. J. [8] 15, 294; im Auss. Zeitschr. Kryst. 2, 78. — (7) Vgl. JB. f. 1877, 1265.



entsprechend. Wenn Fernandez Seinem *Silaverit* (1) die Formel  $\text{Bi}_2\text{Se}$  giebt, so glaubt Mallet den hohen Wismuthgehalt auf beigemengtes gediegenes Metall zurückführen zu müssen.

H. D. Bruns (2) spricht sich in gleichem Sinne aus.

F. A. Genth (3) publicirt die Analysen, nach welchen Er Seinem *Calaverit* (4) die Formel  $(\text{Au}_{7/10}\text{Ag}_{3/10})\text{Te}_2$  gegeben hatte. Das Material entstammt der Keystone- und Mountain Lion-Grube, krystallisirt undeutlich und unmeßbar im rhombischen oder monoklinen Systeme, zeigt nur unvollkommene Spaltbarkeit und besitzt nach Abzug von Quarz, in welchem es in Schnüren und eingesprengt vorkommt, ein spec. Gewicht = 9,043. Die Entscheidung, ob *Krennerit* (4) nur eine goldreiche Varietät des Calaverits ist, muß bei dem Mangel einer quantitativen Analyse des Krennerits noch offen bleiben.

|           | Au    | Ag   | Te             | $\text{V}_2\text{O}_5$ | FeO  | X <sup>1)</sup> | Summe |
|-----------|-------|------|----------------|------------------------|------|-----------------|-------|
| 1 (gef.). | 88,75 | 3,08 | 57,82          | 0,05                   | 0,20 | 0,55            | 100   |
| 2 (gef.). | 88,91 | 3,08 | nicht bestimmt |                        |      |                 | —     |
| 3 (ber.). | 89,01 | 3,06 | 57,98          | —                      | —    | —               | 100.  |

<sup>1)</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  u. s. w.

Derselbe (5) begründet die Formel Seines *Coloradoit's* (6) durch die folgenden Analysen. Das Mineral ist derb, etwas körnig, mitunter (vermuthlich durch beigemengten Sylvanit) undeutlich stängelig, während weder Krystallisation noch Spaltbarkeit bemerkbar ist. Stets ist der Coloradoit mit Tellur, Tellurit, Gold, Sylvanit und Quarz sowie mit Oxydationsproducten innig gemengt; möglichst reine Proben ergaben ein spec. Gewicht = 8,627.

(1) Vgl. JB. f. 1877, 1265. — (2) Chem. News 28, 109. — (3) Separatdruck aus Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania; Zeitschr. Kryst. 3, 6; im Ausz. Dingl. pol. J. 227, 98. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1264. — (5) Separatdruck aus Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania; Zeitschr. Kryst. 3, 4; im Ausz. Dingl. pol. J. 227, 98. — (6) Vgl. JB. f. 1877, 1265. Die Formel erfordert 69,98 Proc. Quecksilber und nicht, wie dort angegeben, 60,89 Proc.

1. bis 5. Keystonegrube. — 6. und 7. Smugglergrube, Ballaratdistriet, aus 2,5 bis 3 m Tiefe. Gold und Silber kamen in den beiden letzten Analysen deshalb nicht in Abzug, weil sie Genth anfänglich für wesentliche Bestandtheile hielt.

|                                                                 | 1.                  | 2.                  | 3.                  | 4.                 | 5.                  | 6.                 | 7.                 |
|-----------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| Quarz                                                           | 28,50 <sup>1)</sup> | 46,88 <sup>1)</sup> | 25,18 <sup>1)</sup> | 8,46 <sup>1)</sup> | 20,72 <sup>1)</sup> | 2,90 <sup>1)</sup> | 8,05 <sup>1)</sup> |
| Au                                                              | —                   | —                   | —                   | —                  | —                   | 8,46               | 7,67               |
| Ag                                                              | —                   | —                   | —                   | —                  | —                   | 2,42               | 7,18               |
| Cu                                                              | —                   | —                   | —                   | —                  | —                   | Spur               | 0,16               |
| Zn                                                              | —                   | —                   | —                   | —                  | —                   | „                  | 0,50               |
| Fe                                                              | —                   | —                   | —                   | —                  | —                   | 1,35               | 0,92               |
| Hg                                                              | 56,38               | 52,28               | 51,48               | 49,80              | 45,68               | 55,80              | 48,74              |
| Te                                                              | 43,81               | 42,95               | 44,25               | 46,74              | 50,05               | 36,24              | 34,49              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Spur                | 2,44                | nicht               | bestimmt           | —                   | —                  | —                  |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                   | „                   | 0,70                | „                   | „                  | —                   | —                  | —                  |
| MgO                                                             | „                   | 0,11                | „                   | „                  | —                   | —                  | —                  |
| CaO                                                             | „                   | 0,84                | „                   | „                  | —                   | —                  | —                  |
| K <sub>2</sub> O                                                | „                   | Spur                | „                   | „                  | —                   | —                  | —                  |
| Summe                                                           | 100,14              | 99,82               | —                   | —                  | —                   | 99,27              | 99,66.             |

<sup>1)</sup> Vor der Summirung in Abzug gebracht.

Hiernach würden die Proben bestehen aus :

|      | 1.    | 2.    | 3.    | 4.    | 5.    | 6.    | 7.    |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| HgTe | 92,38 | 85,74 | 84,48 | 81,67 | 74,88 | 91,51 | 79,98 |
| Te   | 7,76  | 9,49  | 11,80 | 14,87 | 20,85 | —     | —     |

Aus noch tieferen Theilen der Smuggler-Grube entnommenes Material bestand fast nur aus gediegenem Tellur mit 1,75, beziehungsweise 2,20 Proc. Coloradoit. — Derselbe (1) giebt ferner Nachricht, daß nach einer von A. Raht ausgeführten Löthrohranalyse Hessit (2) auf der Kearsage-Grube, Dry Cañon, Utah, vorkommt. A. Raht fand neben viel Tellur 58,790 Proc. Silber und nur 0,103 Proc. Gold. — A. Schrauf (3) veröffentlicht eine krystallographische Monographie der Tellurerze Siebenbürgens. Ohne die zahlreichen Winkelmessungen reprodu-

(1) Separatabdruck aus Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania; Zeitschr. Kryst. 3, 8. — (2) Vgl. JB. f. 1868, 1000. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 209; im Auss. Jahrb. Min. 1878, 862; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 556.

ciren zu können, geben wir nur die resultirenden krystallographischen Constanten.

*Sylvanit* : monoklin,  $a : b : c = 1,68894 : 1 : 1,12658$ ;  $\beta = 90^\circ 29'$ . Vom *Schrifters* werden drei Typen unterschieden, je nachdem die Durchkreuzungen unter  $69^\circ 44'$ ,  $55^\circ 8'$  oder  $90^\circ$  stattfinden.

*Krennerit* (*Weistellur*, *Müllerin*, *Gelbers*) : rhombisch,  $a : b : c = 0,98961 : 1 : 0,50788$ .

*Nagyagit* : rhombisch oder monoklin mit einem Neigungswinkel  $= 90^\circ \pm 1'$ , jedenfalls nicht quadratisch;  $a : b : c = 0,2807 : 1 : 0,2761$ .

*Tellursilberglanz* (*Hessit*, *Petit*),  $\text{Ag}_2\text{Te}$  : tesseral.

*Tellursilberblende* (*Stützit*), neue Species, vermuthlich  $\text{Ag}_4\text{Te}$  : monoklin,  $a : b : c = 1,73205 : 1 : 1,25829$ ;  $\beta = 89^\circ 33'$ .

J. B. Hannay (1) bezieht die Zusammensetzung von Krystallnadeln, in Arsen eingewachsen, deren Analyse 81,37 Proc. Ag und 18,43 Proc. As (Summe = 99,80) ergab, auf die Formel  $\text{Ag}_3\text{As}$ , die 81,2 Proc. Ag und 18,8 Proc. As erfordert. Er benennt das vermuthlich von Freiberg stammende Mineral *Arsenargentit*.

P. Groth (2) beschreibt hemiëdrische Formen am *Speiskobalt*.

A. Arzruni (3) liefert eine Reihe von krystallographischen und chemischen Untersuchungen kobalt-, nickel- und antimonfreier *Arsenkiese*. Die folgende Tabelle, in welche auch die Resultate anderer Forscher, soweit sich die Arbeiten gleichzeitig chemisch und krystallographisch verwerthen ließen, aufgenommen wurden, zeigt, daß der Arsenkies weder der Formel  $\text{FeAs}_2 + \text{FeS}_2$ , noch  $\text{Fe}(\text{As}, \text{S})_2$  gehorcht, daß aber zwischen Wachsen des Prismenwinkels und Zunahme des Gehalts an Schwefel ein gesetzmäßiger Zusammenhang vorliegt. Der Gehalt an Arsen wurde aus der Differenz bestimmt.

1. Reichenstein; mit sehr wenig Material ausgeführte Analyse. — 2. Marienberg; wegen Geringfügigkeit des Materials nicht analysirt. — 3. Mühlbach, Salzburg; die Analyse nach C. v. Hauer reproducirt. — 4. Freiberg; die chemische Untersuchung mußte sich auf Constataung der Abwesenheit von Kobalt beschränken; äußerlich war die Varietät gewinn

(1) Im *Auss. Zeitschr. Kryst.* 3, 109. — (2) Im *Auss. Jahrb. Min.* 1873, 865. — (3) *Zeitschr. Kryst.* 3, 430; im *Auss. Jahrb. Min.* 1873, 860.

kobaltreichen Abarten sehr ähnlich. — 5. Hohenstein, Sachsen; Controlanalysen, von Balson ausgeführt, ergaben 19,76 Proc. S, 84,49 und 84,64 Proc. Fe, 45,16 und 45,62 Proc. As. — 6. Ehrenfriedersdorf; konnte nicht analysirt werden. — 7. Ehrenfriedersdorf; Breithaupt's *Pinian*, nach Arzruni nicht monoklin, sondern rhombisch; Analyse nach Plattner reproducirt. — 8. Joachimsthal (vgl. JB. f. 1877, 1259; f. 1876, 1219). — 9. Freiberg (Grube Morgenstern, Himmelfahrt u. s. w.), durch eingewachsenen Bleiglanz verunreinigt, so daß von der Analyse der Gehalt an Blei nebst entsprechender Menge Schwefel abgesogen werden mußte; Mittelwerthe aus 20,984 und 20,728 Proc. S, 85,017; 85,064 und 84,997 Proc. Fe. Eine von Gutknecht ausgeführte Arsenbestimmung ergab 48,9 Proc. — 10. Binnenthal; neues, bisher nur von Th. Engelmann (vgl. diesen JB. unter Dolomit) erwähntes Vorkommen.

| Axenverhältnisse :          |            |                 | W i n k e l :     |        |         | Fe | S |
|-----------------------------|------------|-----------------|-------------------|--------|---------|----|---|
| $\tilde{a} : \tilde{b} : c$ | $\infty P$ | $\bar{P}\infty$ | $\tilde{P}\infty$ |        |         |    |   |
| 1. 0,67092 : 1 : 1,18876    | 67°48'     | 58°58'          | 80°9'             | 84,680 | 18,051  |    |   |
| 2. 0,67824 : 1 : 1,18798    | 67°54'     | 59°5'           | 80°11'            | —      | —       |    |   |
| 3. 0,67480 : 1 : 1,18820    | 67°59'     | 59°3'           | 80°10'            | 82,52  | 21,86   |    |   |
| 4. 0,67684 : 1 : 1,19351    | 68°11'     | 59°7'           | 79°55'            | —      | —       |    |   |
| 5. 0,67726 : 1 : 1,18817    | 68°18'     | 59°22'          | 80°10'            | 85,07  | 19,41   |    |   |
| 6. 0,67811 : 1 : 1,19207    | 68°17'     | 59°15½'         | 79°59'            | —      | —       |    |   |
| 7. 0,67960 : 1 : 1,19712    | 68°24'     | 59°10'          | 79°45'            | 84,46  | 20,08   |    |   |
| 8. 0,68215 : 1 : 1,17188    | 68°26'     | 60°21½'         | 80°57'            | —      | —       |    |   |
| 9. 0,68279 : 1 : 1,14609    | 68°39'     | 61°34'          | 82°18'            | 85,026 | 20,881  |    |   |
| 10. 0,68964 : 1 : 1,19422   | 69°11'     | 60°1'           | 79°58'            | 84,918 | 22,472. |    |   |

Spec. Gew. : 1. = 5,898; 5. = 6,192; 7. = 6,30; 9. = 6,085; 10. = 6,091.

H. How (1) fand im *Arsenkies* von Montagu, Halifax County, Neuschottland, 0,09 Proc. Kobalt, in dem von Lunenburg County, 80 km südwestlich vom vorigen Fundorte, Spuren von Kobalt und Nickel. — Ueber Verwachsungen mit Eisenkies siehe daselbst.

A. Sadebeck (2) behandelt die krystallographischen Eigenschaften des *Markasits*. Seine Messungen ergaben die von sonstigen Angaben nicht unbedeutend abweichenden Werthe  $\infty P = 105°5'$ ;  $\tilde{P}\infty = 78°2'$ ;  $\tilde{a} : \tilde{b} : c = 0,7661 : 1 : 1,2341$ .

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 109. — (2) Berl. Acad. Ber. 1878, 15; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 626; Jahrb. Min. 1878, 525.

An Typen werden unterschieden die Schemnitzer Krystalle der Combination  $P \cdot \infty P \cdot \check{P} \infty P \infty OP$  (der regulären:  $O \cdot \infty O \cdot \infty O \infty$  nicht unähnlich), Kammkiese und Speerkiese. Für die Zwillinge gelten die beiden Gesetze: Zwillingsebene  $\infty P$  und Zwillingsebene  $\check{P} \infty$ . Regelmäßige Verwachsungen mit *Eisenkies* sind orientirt entweder dadurch, daß die Hauptachse des Markasits und die Kante zwischen  $\infty P$  und  $OP$  zwei Achsen des Eisenkieses parallel läuft oder  $OP$  ist zu  $\infty O \infty$  und die Brachydiagonale zu einer Diagonale von  $\infty O \infty$  parallel. Nach dem letzteren Gesetze kommen auch Verwachsungen zwischen Eisenkies und Arsenkies vor (1).

J. Krenner (2) beschreibt *Zinnober* von Mernyk, Zempler Comitat; E. Bertrand (3) nadelförmige Krystalle ( $\infty R \cdot \frac{4}{5} R$ ), auf Metacinnabarit (4) aufsitzend von der Bedington Mine, Lake County, Californien.

A. Sadebeck (5) vertheidigt Seine kristallographischen Arbeiten über *Zinkblende* (6) gegen Angriffe P. Groth's (7).

J. B. Hannay (8) benennt zwei neue Schwefelverbindungen: 1. *Plumbomanganit* (Nr. 1),  $3 Mn_2S, PbS$  (Nr. 2), vermuthlich vom Harz, mit Silberglanz und Quarz auf Gneis; 2. *Youngit*, theils bleiglanzähnliche Aggregate (Nr. 3), nach der Formel  $6 ZnS, 2 MnS, PbS$  (Nr. 4), theils grobkrySTALLINISCHE Partien (Nr. 5 bis 7), nach der Formel  $24 ZnS, 5 PbS, 5 MnS, 2 FeS$  (Nr. 8) zusammengesetzt. In dem unten citirten Referate spricht P. Groth die wohl an Gewißheit grenzende Vermuthung aus, daß es sich um mechanische Gemenge handelt.

(1) Ann. Phys. [2] 5, 576. — (2) Zeitschr. Kryst. 2, 304 (Corresp.). — (3) Zeitschr. Kryst. 2, 199 (Corresp.); im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 657. — (4) Vgl. JB. f. 1870, 1278. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 20, 573. — (6) Vgl. JB. f. 1869, 1194; f. 1871, 1186. — (7) Die Mineralsammlung der Universität Straßburg, 1878. — (8) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 110.

|           | Zn    | Pb    | Mn    | Fe   | S     | Summe  | Spec. Gew. |
|-----------|-------|-------|-------|------|-------|--------|------------|
| 1 (gef.). | —     | 80,68 | 49,00 | —    | 20,78 | 100,41 | 4,01       |
| 2 (ber.). | —     | 81,18 | 49,62 | —    | 19,25 | 100    | —          |
| 3 (gef.). | 40,07 | 20,92 | 11,18 | —    | 28,85 | 100,97 | 3,62       |
| 4 (ber.). | 39,26 | 20,78 | 11,05 | —    | 28,91 | 100    | —          |
| 5 (gef.). | 38,46 | 24,22 | 6,98  | 2,83 | 27,50 | 99,94  | 3,59       |
| 6 (gef.). | 37,92 | 24,58 | 6,77  | 2,80 | 26,98 | 99,00  |            |
| 7 (gef.). | 37,75 | 22,18 | 7,00  | 3,14 | 28,99 | 99,06  |            |
| 8 (ber.). | 37,81 | 25,01 | 6,64  | 2,71 | 27,88 | 100    | —          |

A. Streng (1) stellte an Krystallen des *Magnetkieses* von der Grube Dolores I am Berge von Chanarcillo, Nordchile, und von Kongsberg Messungen an, die, wenn auch geringe, Abweichungen von hexagonalen Formen ergeben und auf rhombische Drillinge gedeutet werden (2). — H. How (3) bestimmte den Nickelgehalt einiger nordamerikanischer Magnetkiese und fand, daß der Magnetismus mit steigendem Gehalt an Kobalt und Nickel abnimmt. Magnetkies von Cape Breton Island, Neuschottland, enthielt 0,36 Proc. Ni, von Nictans, Annapolis County, Neuschottland, 0,10 Proc. Ni mit einer Spur Co, von Latite, Neubraunschweig, 0,09 bis 0,80 Proc. Ni und Co. Eine vollständige Analyse des Magnetkieses von Lowell, Massachusetts, ergab:

| S     | Fe    | Ni   | X <sup>1)</sup> | Summe |
|-------|-------|------|-----------------|-------|
| 88,91 | 58,75 | 2,41 | 9,98            | 100.  |

<sup>1)</sup> Gangart und Verlust.

Ueber ein *Eisensulfid* aus Colorado vergleiche diesen JB. unter „Tellurate“.

C. Vrba (4) nennt ein dem Sternbergit nahe verwandtes Mineral, das auf dem Geistergange und dem Hildebrandgange zu Joachimsthal vorkommt, *Frieseit*. Die Krystalle, welche zum Theil V. v. Zepharovich maß, ergaben die rhombischen Flächen  $OP$ ,  $\infty P\infty$ ,  $3P\infty$ ,  $\frac{1}{2}P\infty$ , Zwillingsbildungen mit  $\infty P$

(1) Jahrb. Min. 1878, 925. — (2) Vgl. diesen JB. unter „Silberkies“. — (3) Im Ausg. Zeitschr. Kryst. 3, 108. — (4) Zeitschr. Kryst. 2, 153; im Ausg. Jahrb. Min. 1878, 581; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 173.

als Zwillingsenebene und die Achsenverhältnisse  $0,5969 : 1 : 0,7352$ . Diefes entspricht u. A. dem Winkel  $59^{\circ}49'$  für die Säule, welcher für Sternbergit =  $60^{\circ}30'$ , für Argentopyrit =  $60^{\circ}20'$  und für Argyropyrit =  $59^{\circ}38'$  angegeben wird. Die von K. Preis ausgeführte Analyse ergab die Werthe unter Nr. 1, welche von Vrbas auf die empirische Formel  $\text{Ag}_2\text{Fe}_{10}\text{S}_{20}$  (Nr. 2) und auf die Constitutionsformel  $3\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $3\text{FeS}$ ,  $10\text{FeS}_2$  bezogen wird, letztere, weil die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

|           | S     | Ag                 | Fe    | Summe | Spec. Gew. |
|-----------|-------|--------------------|-------|-------|------------|
| 1 (gef.). | 87,4  | 29,1 <sup>1)</sup> | 88,0  | 99,5  | 4,217      |
| 2 (ber.). | 87,68 | 29,85              | 82,97 | 100   | —          |

<sup>1)</sup> Eine zweite Bestimmung ergab 29,2.

A. Streng (1) fand, daß die von Ihm (2) als Magnetkies beschriebenen Krystalle von Andreasberg einem rhombisch mit hexagonalem Typus krystallisirenden *Silberkies* angehören, dessen Analyse (Nr. 1) der Formel  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Fe}_4\text{S}_5$  (Nr. 2) entspricht.

|           | Ag    | Cu   | Fe    | S     | Summe               | Spec. Gew. |
|-----------|-------|------|-------|-------|---------------------|------------|
| 1 (gef.). | 82,89 | 0,19 | 85,89 | 80,71 | 99,68 <sup>1)</sup> | 4,18       |
| 2 (ber.). | 84,18 | —    | 85,44 | 80,88 | 100                 | —          |

<sup>1)</sup> Das Original giebt fälschlich 99,74 an. F. H.

Streng faßt die Silberkiese als Verbindungen der Formel  $\text{Ag}_2\text{S} + x\text{Fe}_n\text{S}_m$  zusammen, worin  $x$  innerhalb bestimmter Grenzen (bei den discutirten Analysen zwischen 3,92 und 5,72) schwankt und  $m$  meist =  $n + 1$  ist (mit Ausnahme des *Frießelts*). Die Zusammenstellung der Formen zeigt die Möglichkeit einer Isomorphie von Magnetkies (als rhombisch krystallisirend und als  $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$  betrachtet), Silberkies und Kupferglanz (beziehungsweise Akanthit).

Derselbe (3) beschreibt *Rothgiltigerz* und zwar sowohl *lichtes* als *dunkles* von der Grube Dolores I am Berge von Chanarcillo, Nordchile. Während die Krystalle des letzteren

(1) Jahrb. Min. 1878, 686 u. 785; vgl. hierzu die Bemerkung A. Frenzel's in Jahrb. Min. 1879, 57; im Auss. Zeitschr. Kryst. 3, 96. — (2) Vgl. JB. f. 1875, 1202. — (3) Jahrb. Min. 1878, 897.

genauere Messungen nicht zuließen, wurden an ersterem als neu —  $2R^{2/3}$  und  $R^{12/3}$  ( $R^{17/3}$  wird schon angegeben) beschrieben und  $a : c = 1 : 0,80339$  bestimmt. Das Dunkelrothgiltig stellte sich bei der chemischen Untersuchung als eine ächte Mittelspecies, der Formel  $Ag_3AsS_3$ ,  $3Ag_3SbS_3$  entsprechend heraus. Die Analyse ergab nämlich :

| Ag    | Sb    | As   | S     | Summe   |
|-------|-------|------|-------|---------|
| 60,58 | 18,47 | 8,80 | 18,17 | 100,97. |

Kleine Krystalle von *Feuerblende* von demselben Fundorte erwiesen sich nach Form und optischem Verhalten als rhombisch mit dem Achsenverhältniß  $a : b : c = 0,3706 : 1 : 0,1944$ .

A. Weisbach's (1) Arbeit über *Miargyrit* (2) wird reproducirt.

K. Vrbá (3) untersuchte *Freieslebenit* und *Diaphorit* (4). Er fand, daß die von V. v. Zepharovich angegebenen Differenzen im specifischen Gewichte beider Substanzen nicht bestehen : *Freieslebenit* = 6,035 bis 6,051; *Diaphorit* = 6,038 bis 6,044. Von Th. Morawski ausgeführte Analysen ergaben folgende, der Formel  $\overset{II}{R}_5Sb_4S_{11} = 5\overset{II}{R}S$ ,  $2Sb_2S_3$ , worin  $\overset{II}{R} = Ag_3 : Pb = 5 : 7$  entsprechende Werthe.

1. *Freieslebenit* von Hiendelaencina. — 2. *Diaphorit* von Příbram. — 3. Formel.

|             | Ag    | Pb    | Cu             | Sb    | S     | Summe |
|-------------|-------|-------|----------------|-------|-------|-------|
| 1 (gef.).   | 23,81 | 81,88 | 0,18           | 25,64 | 18,90 | 99,86 |
| 2 a (gef.). | 23,58 | 81,42 | —              | 25,92 | 18,51 | 99,88 |
| b (gef.).   | 23,19 | 80,70 | nicht bestimmt | —     | —     | —     |
| 3 (ber.).   | 23,76 | 81,89 | —              | 25,77 | 18,58 | 100.  |

H. Bücking (5) fand am *Freieslebenit* von Hiendelaencina eine Reihe neuer Flächen, wodurch sich die Gesamtzahl der Formen des betreffenden Fundorts auf 19, des *Freieslebenits* überhaupt auf 30 erhöht. Auch wurden die beiden neuen Zwi-

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 55. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1266. — (3) Zeitschr. Kryst. 2, 152. — (4) Vgl. JB. f. 1871, 1187. — (5) Zeitschr. Kryst. 2, 424; im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 161.



lingengesetze: Zwillingsene eine Hemipyramide und Zwillingsene eine Prismenfläche beobachtet, während die von V. v. Zepharovich (1) beschriebene Verwachsung nach  $\infty P \infty$  nur einmal gefunden wurde.

B. Rösing (2) analysirte ein besonders reines *Zundererz* vom Clausthal, das nur mit Quarz und Kalkspath gemengt war und nach Abzug dieser Verunreinigungen die Werthe unter Nr. 1 ergab. Diefes führt zur Formel  $Pb_4Sb_8S_{17} = 8 PbS, 2 Sb_2S_3, 4 Sb_2S_2$ . Rösing ist geneigt, das Erz als letzten Rest eines stark zersetzten Minerals, etwa eines antimonhaltigen Bleiglanzes zu betrachten.

|           | Pb    | Cu     | Ag     | Fe     | Spur | Sb    | S     | Summe |
|-----------|-------|--------|--------|--------|------|-------|-------|-------|
| 1 (gef.). | 83,41 | 0,58   | 0,05   | 1,66   | Spur | 86,81 | 27,49 | 100   |
| 2 (ber.). | 83,54 | (0,58) | (0,05) | (1,66) | —    | 86,81 | 27,36 | 100.  |

W. J. Lewis (3) beobachtete am *Dufrenoyzit*, Damour (*Binnit*, vom Rath) die Flächen  $\infty O \infty$ ,  $\infty O$ ,  $2 O 2$ ,  $O$ ,  $4 O 4$ ,  $6 O 6$ ,  $7 O 7$ ,  $10 O 10$ ,  $\frac{1}{2} O$ ,  $3 O \frac{1}{2}$ , von denen  $4 O 4$ ,  $6 O 6$ ,  $7 O 7$ ,  $10 O 10$  und  $\frac{1}{2} O$  hemiädrisch entwickelt waren.

Derselbe (4) maß einen *Jordanit*krystall vom Binnenthal und beschreibt  $\frac{1}{6} P$ ,  $\frac{1}{6} P \infty$ ,  $\frac{1}{3} P \infty$ ,  $\frac{1}{3} P 3$ ,  $\infty P 3$  als neue Flächen.

A. Sadebeck (5) erweitert Seine (6) Mittheilungen über gesetzmäßige Verwachsungen zwischen *Fahlerz* und *Kupferkies*.

#### Oxyde. — Hydroxyde. — Oxydhydrate.

P. Klien (7) konnte die von Blomstrand (8) angegebene Eigenschaft des *Manganosit*, mit rother Farbe durchscheinend

(1) Vgl. JB. f. 1871, 1187. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 30, 537; im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 157. — (3) Phil. Mag. [6] 5, 143; Zeitschr. Kryst. 3, 192 (Corresp.). — (4) Phil. Mag. [5] 5, 143; Zeitschr. Kryst. 3, 191 (Corresp.). — (5) Ann. Phys. [3] 5, 578. — (6) Vgl. JB. f. 1872, 1096. — (7) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 750. — (8) Vgl. JB. f. 1875, 1303.

zu sein, nicht beobachten, sondern fand ihn im reflectirten, ebenso wie im durchscheinenden Lichte dunkel smaragdgrün. Da das Mineral leicht zu Oxyd sich umwandelt, so gab vielleicht eine dünne Oxydationshaut zu der irrthümlichen Angabe Veranlassung. Aus Seinen Aetzversuchen schließt Klien, daß die Subindividuen der hexaëdrischen Spaltungsstücke Icositetraëder sind.

P. v. Jeremejew (1) beschreibt *Korund* in dreierlei Krystalltypen: rhombödrische ( $R. \infty P2.0R$ , bisweilen noch  $\frac{4}{3}P2$  und  $\frac{1}{3}R$ ), pyramidale ( $\frac{4}{3}P2.R. \infty P2.0R$ ) und fälschförmige ( $\frac{20}{3}P2, 4P2$  und  $\frac{4}{3}P2$  fast im Gleichgewicht  $R, 0R$  und  $\infty P2$  kleiner). Notizen über die Herkunft vergleiche unter „Spinell“. — Derselbe (2) beschreibt ferner Zwillinge der Combination  $\frac{20}{3}P2. \frac{4}{3}P2.0R$ , nach  $R$  verwachsen, beide Individuen entweder vollkommen ausgebildet, oder verkümmert. Erstere stammen aus dem Goldsande des Káménka- und Sjanárka-Baches, letztere (im sog. *Soimonit*) aus der Umgegend der kyschtschen Grube, Süd-Ural. — Nach G. Tschermak (3) zeigen gewisse Korunde ein mit ihrem äußeren, an monokline Formen erinnernden Habitus übereinstimmendes optisches Verhalten.

H. Bücking (4) giebt in einem Nachtrage zu Seiner (5) Arbeit über *Eisenglanz* und *Titaneisen* noch sieben für diese Mineralien neue Formen an. — A. Sadebeck (6) bekämpft Bücking's Annahme der Tetartoëdrie für Titaneisen. — Ueber ein angebliches, rhombisch krystallisirendes Titaneisen vgl. diesen JB. unter „Pseudobrookit (Brookit).“

A. Websky (7) theilt nach einer von Thalheim herrührenden Kartenskizze Details über den ergiebigen Steinbruch von Gleinitz bei Jordansmühl, Schlesien, den Fundort der bekannten *Hyalite*, mit. — M. Schuster (8) analysirte einen

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 504 (Corresp.). — (2) Zeitschr. Kryst. 2, 505 (Corresp.). — (3) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 362; im Anz. Zeitschr. Kryst. 2, 224. — (4) Zeitschr. Kryst. 2, 416. — (5) Vgl. JB. f. 1877, 1272. — (6) Jahrb. Min. 1878, 287. — (7) Zeitschr. geol. Ges. 29, 535. — (8) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 371.

gelblichweißen *Halbopal*, das Zersetzungsproduct eines Trachyte von der Klause bei Gleichenberg:

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|------------------|
| 74,45            | 10,81                          | 0,86                           | 0,87 | 0,72 | 2,87             | 0,98              | 9,80.            |

Summe = 99,81. — Spec. Gew. = 2,355.

Die Analyse bezieht sich auf Material bei 100° getrocknet; bis zu dieser Temperatur verlor die Substanz 3,23 Proc. Wasser.

Nach A. v. Lasaulx' (1) optischen Untersuchungen ist der *Tridymit* nicht hexagonal, sondern triklinisch. Die Formen stehen jedoch rhombischen mit einem Prismenwinkel = 60° sehr nahe und es ist nicht unwahrscheinlich, daß *Asmanit* ( $\infty P = 59^{\circ}40'$ ) mit *Tridymit* identisch ist. — M. Schuster (2) kommt für den *Tridymit* aus den Euganeen zu demselben Resultate. — A. Koch (3) analysirte *Tridymit* aus dem Andesit des Aranyer Berges, Siebenbürgen und fand:

| SiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> | TiO <sub>2</sub> <sup>2)</sup> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | X <sup>3)</sup> | Spec. Gew. |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|------------|
| 96,76                          | 1,05                           | 1,98                           |                                | 0,97 | 0,42 | 0,84            | 2,42.      |

<sup>1)</sup> Aus der Differenz. — <sup>2)</sup> Etwas eisenhaltig. — <sup>3)</sup> Glühverlust.

Die Verunreinigungen und die auffallende Höhe des specifischen Gewichts werden auf beigemengten Pseudobrookit (4) zurückgeführt. — Nach F. Sandberger (5) enthalten Quarzkrystalle von der Friedrich-Christiangrube, bei Schapbach, Schwarzwald, hirsekorngroße Kugeln und Halbkugeln aus Opal, der mit einem Kranze von *Tridymit*kryställchen umgeben ist. — P. Hautefeuille (6) erhielt bei längerer Schmelzung amorpher Kieselsäure in Natriumwolframat einen krystallinischen, theilweise krystallisirten Sand, dessen specifisches Gewicht (2,30 bei 16°) und optische Eigenschaften auf *Tridymit* hinwiesen, für welchen vom Bath 2,296 bis 2,326 Dichtigkeit angiebt. Wendet man

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 258; im Auss. Jahrb. Min. 1878, 408 u. 752; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 888. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 71; im Auss. Jahrb. Min. 1878, 588. — (3) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 848. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1214. — (5) Jahrb. Min. 1878, 47. — (6) Compt. rend. 88, 1138; im Auss. Zeitschr. Kryst. 2, 482; Phil. Mag. [5] 6, 78.

eine 1000° bedeutend übersteigende Temperatur an, so bildet sich vorübergehend ein Silicat, aus dem sich aber der Tridymit abscheidet, sowie die Temperatur auf 1000 bis 900° sinkt. Wählt man eine Temperatur von 750° und verlängert die Einwirkung auf mehrere Hundert Stunden, so erhält man Quarz (1) in flächenreichen Krystallen von pyramidalem Typus; läßt man die Temperatur öfters zwischen 800 bis 950° oscilliren, so resultiren Gemenge von Quarz und Tridymit, um so reicher an Quarz, je häufiger man die Temperatur wechselt. Die Analysen ergaben 3 Prom. Natron und Spuren von Wolframiat. Das specifische Gewicht eines etwa zu gleichen Theilen aus Quarz und Tridymit bestehenden Gemenges betrug 2,46 und liefs sich durch Anwendung der von Thoulet (2) vorgeschlagenen Trennungsmethode bis zu 2,61 erhöhen (Quarz = 2,65). — G. vom Rath (3) mafs an Quarz aus den Poren eines sphärolithischen Rhyoliths von Kremnitz B,  $\infty R$ ,  $\frac{13}{9}R$  (neu),  $\frac{\frac{3}{2}P^2}{4}$ . — H. Baumhauer (4) stellte Aetzversuche an Quarzkrystallen vermittelst geschmolzenen Aetzkali's an. Die gewonnenen Flächen (meßbar sind  $\frac{-P^1}{4}$  und  $\frac{\infty P^4}{4}$ ) unterscheiden sich von denen, welche bei der Anwendung von Flußsäure als Aetzmittel entstehen. Indem wir wegen des Details auf das Original verweisen, heben wir nur noch hervor, dafs der Verfasser eine Methode angiebt, rechte und linke Krystalle unter dem Mikroskope nach der Lage der Unebenheiten auf  $-R$  zu unterscheiden und dafs Er die ungleiche Beschaffenheit der abwechselnden Prismenflächen (von Rose als Hemimorphismus gedeutet) auf das Auftreten spitzer Rhomboëder zurückführt. — E. Schuhmacher (5) schildert Wachsthumerscheinungen an Quarzen aus den sog. Krystallgruben von Krummendorf bei Strehlen,

(1) Compt. rend. 66, 1194; Phil. Mag. [5] 6, 78. — (2) Vgl. diesen JB. unter „Geologie“. — (3) Im Auss. Zeitschr. Kryst. 3, 99; Jahrb. Min. 1878, 528. — (4) Zeitschr. Kryst. 3, 117; im Auss. Jahrb. Min. 1878, 655. — (5) Jahrb. Min. 1878, 822.

Schlesien. — Auch F. Scharff (1) behandelt den Quarz in gleichem Sinne. — J. Lehmann (2) fand pyrogene Quarze in den Laven des Laacher See's. Sie sind durch Einsmelzen saurer Gesteine entstanden, treten mit neugebildetem Augit und Glassubstanz in Drusen auf und zeigen  $\pm R$ ,  $\pm \frac{1}{2}R$ ,  $\pm 2R$ ,  $\infty R$ . In den Hohlräumen eines Sandsteineinschlusses fand sich, wie früher (3) schon erwähnt wurde, Quarz neben Tridymit, ersterer mit stark glänzender Basisfläche. — A. Schmidt (4) bespricht Umwandlungen des *Hornsteins* in eine poröse, leicht zerreibliche Masse, die in Südwestmissouri in solchen Mengen vorkommt, daß sie als Polirstein unter dem Namen *Tripoli* in den Handel kommt. Da der frische Hornstein nach zehnstündiger Digestion mit Kalilauge 45,9 Proc. amorpher Kieselsäure abgab, so scheint die Umwandlung des Hornsteins auf einem ähnlichen Proceß zu beruhen.

O. Meyer (5) beschreibt mikroskopische *Zirkonzwillinge* der Combination  $\infty P.P$ , nach  $P\infty$  verwachsen, aus den Hornblende-, Glimmer- und Kalkglimmerschiefern des Gotthardtunnels. — E. Hussak (6) fand in denselben Gesteinen polysynthetische Zwillinge, die nach einer späteren Notiz auch O. Meyer (7) beobachtete.

V. Hansel (8) publicirt Notizen über *Rutil*krystalle von Modriach, westlich von Ligist (in Quarzausscheidungen des Gneises, 2 bis 3 cm groß,  $P.P\infty.\infty P.\infty P\infty$ , mitunter  $P3$  und  $\infty P\frac{1}{2}$ ), von Gastein und von Bruck a. d. Mur.

A. Koch (9) bezeichnet als *Pseudobrookit* ein Mineral, das in Krystallformen, welche an Brookit erinnern, auf Klüften des Andesits vom Aranyer Berge, Siebenbürgen, vorkommt und nach einer mit sehr wenig Material (0,1005 g) ausgeführten

(1) Jahrb. Min. 1878, 168. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 330. — (3) Vgl. JB. f. 1875, 1206. — (4) Jahrb. Min. 1878, 719. — (5) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 410. — (6) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 277. — (7) Zeitschr. geol. Ges. 30, 352. — (8) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 97; Jahrb. Min. 1878, 528. — (9) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 78; ausführl. Min. Petr. Mitth. [2] 1, 344; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 306; Jahrb. Min. 1878, 652.

Analyse von Koch als rhombische Modification des Titaneisens aufgefaßt wird. — P. Groth (1) corrigirt in Seinem Referate die krystallographischen Angaben Koch's und zeigt, daß bei entsprechender Wahl der Achsen die krystallographischen Elemente denen des Brookits so nahe stehen, daß es sich möglicher Weise nur um eine eisenreiche Varietät des *Brookits* handelt. Die Analyse ergab:

| TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup> | CaO <sup>2)</sup> | MgO <sup>2)</sup> | X <sup>2)</sup> | Summe | Spec. Gew. |
|------------------|----------------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------|------------|
| 52,74            | 42,29                                        | 4,28              |                   | 0,69            | 100   | 4,98.      |

<sup>1)</sup> Mit etwas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zum Theil als FeO. — <sup>2)</sup> Aus der Differenz bestimmt. — <sup>3)</sup> Glühverlust.

Nach F. A. Genth (2) findet sich der bisher nur aus Siebenbürgen bekannte *Tellurocker* auch auf den Keystone-, Smuggler- und John Jay-Gruben, Boulder County, Colorado, in bald einzelnen, bald büschelförmig gruppirten, meist prismatischen, mitunter spitzpyramidalen und nach einer Richtung spaltbaren Krystallen (vermuthlich des rhombischen Systems) in Höhlungen und Rissen des gediegenen Tellurs.

J. Strüver (3) beschreibt polysynthetische *Spinellzwillinge*. Zahlreiche Messungen ergaben Winkel, welche nur wenig von den für ein tesserales System berechneten abweichen (Differenz + 1'24" bis - 1'28"). Da die Abweichungen der an einem einfachen Krystall vorgenommenen Messungen noch geringer sind (108 Messungen ergaben im Mittel O zu O über die Kante 109°28'16", dem rhombischen Werthe gleich, O zu O über das Eck, Tetraëderkante = 70°31'36", 8" zu klein), „so dürfte feststehen, daß wir vom geometrischen Standpunkte das Mineral als regulär zu betrachten haben.“ Die Ursache der etwas mehr abweichenden Winkel der Zwillinge wird in der Zwillingsbildung selbst zu suchen sein. — P. v. Jeremejew (4) veröffentlicht eine Notiz über *Spinelle* von verschiedener Färbung, an denen

(1) Zeitschr. Kryst. **3**, 306. — (2) Separatabdruck aus Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **3**, 7; Jahrb. Min. 1878, 74. — (3) Zeitschr. Kryst. **3**, 480; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 865. — (4) Zeitschr. Kryst. **3**, 504 (Corresp.).

von seltenen oder neuen Flächen 20,  $\infty$ O, 303 und  $\frac{1}{2}$ 04, beobachtet wurden. Die Krystalle, mit denen Korund (1) und abgerollte Quarze und Feldspathe vorkommen, wurden in Taschkent angekauft und stammen vermuthlich aus dem Thian-Schan-Gebirge. — J. H. S. Aumann (2) erhielt durch Zusammenschmelzen von 25,46 g MgO mit 8,7 g metallischem Aluminium neben 1,040 g Magnesium und 1,024 g Thonerde 0,771 g oktaëdrische Krystalle, deren Analyse 28,99 Proc. MgO und 70,81 Proc.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Summe 99,80) ergab. Es entspricht dies einem Verhältnisse :  $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 725 : 689$ , also sehr nahe der Spinellformel.

A. E. Nordenskiöld (3) publicirt G. Lindström's Analyse des *Jacobsits* (4) Långban, der Formel  $\text{Mn}(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_4$  entsprechend :

| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Mn}_2\text{O}_3$ | MnO   | MgO  | CaO  | $\text{P}_2\text{O}_5$ | X <sup>1)</sup> | Pb   |
|-------------------------|-------------------------|-------|------|------|------------------------|-----------------|------|
| 58,89                   | 6,96                    | 29,98 | 1,68 | 0,40 | 0,06                   | 2,17            | 1,22 |

<sup>1)</sup> Unlöslich. — Summe = 100,81.

Derselbe (5) nennt ein regulär ( $\infty$ O $\infty$ .O. $\infty$ O) krystallisirendes, schwärzlichbraunes bis schwarzes Mineral aus dem Feldspath von Garta bei Arendal *Cleveland*. Eine von G. Lindström ausgeführte Analyse ergab die Werthe unter Nr. 1, die nach Abzug des Kalkes und der Magnesia (von beigemengtem Kalkspath herrührend), sowie des Unlöslichen sich zu Nr. 2 corrigiren.

|            | $\text{U}_2\text{O}_3$ | UO    | PbO                  | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Y}_2\text{O}_3$ | $\text{Er}_2\text{O}_3$ | X <sup>1)</sup> | $\text{ThO}_2$ |
|------------|------------------------|-------|----------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------|----------------|
| 1 (gef.).  | 40,60                  | 28,07 | 10,92                | 1,02                    | 9,99                   |                         | 2,25            | 4,60           |
| 2 (corr.). | 42,04                  | 28,89 | 11,81                | 1,05                    | 6,87                   | 8,47                    | 2,33            | 4,75           |
|            | CaO                    | MgO   | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CO}_2$           | Y <sup>2)</sup>        | Summe                   | Spec. Gew.      |                |
| 1 (gef.).  | 0,86                   | 0,14  | 4,96                 | Spur                    | 2,34                   | 100,75                  | 7,49 bei 20°    |                |
| 2 (corr.). | —                      | —     | 4,28                 | —                       | —                      | 100                     | —               |                |

<sup>1)</sup> Ceriumoxyde. — <sup>2)</sup> Unlösliches.

(1) Vgl. diesen JB. S. 1212. — (2) Chem. News 33, 108. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 308 (Corresp.). — (4) Vgl. JB. f. 1869, 1202. — (5) Im Ann. Jahrb. Min. 1878, 406; Zeitschr. Kryst. 3, 301; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 269.

Nordenskiöld betrachtet den Körper, indem Er die Möglichkeit der Vertretung von  $3\text{ThO}_3 = 2\text{B}_2\text{O}_3$  annimmt, als einen etwas zersetzten Spinell. Ein letztes Endproduct der Zersetzung des Cleveits, ein pechglänzendes, gelbes bis schwarzes, doppelbrechendes Mineral, das Wasser, Yttererde und Uranoxyd enthält, nennt Er *Yttrogummit*.

Nach G. E. Moore (1) soll die Analyse eines von Ihm *Hetairit* genannten Minerals, das sich in nierenförmigen Krusten von schwarzer Farbe am Sterling Hill, New Jersey, vorfindet, auf einen zinkhaltigen Hausmannit hinweisen, der Formel  $(\text{Zn}, \text{Mn})\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2$  entsprechend.

Ueber Bildung der *Borsäure* siehe unter „*Borate*.“

P. Klien (2) beschreibt einen wasserhellen derben *Diaspor* aus einem wesentlich von dichtem Granat gebildeten Gestein des zu Gleinitz gehörenden Theils des Serpentinbruches von Jordansmühl, Schlesien. Nähere Auskunft über die interessante Localität giebt A. Websky (3) durch Publication einer von Thalheim herrührenden Kartenskizze.

Nach C. Bischof (4) findet sich *Bauxit* bei Mühlbach unweit Hadamar, Hessen-Nassau, in wallnuß- bis eigroßen Rollstücken von rothbrauner Farbe. Holthof fand außer Spuren von Kalk:

| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ <sup>1)</sup> | $\text{MgO}$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | X <sup>2)</sup> | $\text{P}_2\text{O}_5$ | Y <sup>3)</sup> |
|-------------------------|------------------------------|--------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------|------------------------|-----------------|
| 82,46                   | 6,68                         | 0,44         | 88,04                   | 0,48                 | 0,21                  | 0,78            | 0,27                   | 19,90.          |

Summe = 99,16. (Das Original giebt 100,06. — F. N.)

<sup>1)</sup> Gebunden. — <sup>2)</sup> Sand und Gangart. — <sup>3)</sup> Glühverlust.

Wedding (5) macht darauf aufmerksam, daß es sich um eine technisch sehr werthlose Varietät handelt, da die beste Sorte von Baux 80 Proc.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf 1  $\text{SiO}_2$ , die Mittelsorten 60 Proc.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf 3 Proc.  $\text{SiO}_2$  enthalten.

(1) Zeitschr. Krypt. 2, 194 (Corresp.); Jahrb. Min. 1878, 210; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 82. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 749. — (3) Zeitschr. geol. Ges. 30, 585. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeit. 33, 196. — (5) Berg- u. hüttenm. Zeit. 33, 208.



P. Groth (1) konnte an einer reichen Suite *Manganit* keine einzige hemiëdrische Form entdecken und ist geneigt, das Mineral als holoëdrisch zu betrachten.

Nach M. Bauer (2) ist ein großer Theil ( $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{6}$ ) der Eisenerze von Neuenbürg an der Ens im württembergischen Schwarzwald kein Brauneisenstein, sondern *Hydrokämait*. Die Analyse ergab neben bedeutendem Gehalte an Mangan 5,67 Proc. Wasser. Der Formel  $H_2Fe_2O_7$  entsprechen 5,3 Proc.

A. Weisbach (3) publicirt eine von Iwaya ausgeführte Analyse des Manganerzes von Rengersdorf bei Görlitz, nach welcher dasselbe, dem Breithaupt den Namen *Kakochlor* gegeben hatte, zu Frenzel's *Lithiophorit* gehört:

| MnO               | O                | Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CuO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaO  |
|-------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|------|
| 48,46             | 9,70             | 2,55                           |                                | 0,56  | 0,96                           | 14,33                          | 0,82 |
| Li <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub>               | H <sub>2</sub> O <sup>1)</sup> | Summe | Spec. Gew.                     |                                |      |
| 0,01              | 1,36             | 18,78                          | 12,38                          | 100   | 5,11.                          |                                |      |

<sup>1)</sup> Aus der Differenz bestimmt.

Zahlreiche polyëdrische Eindrücke und seltenere Pseudomorphosen, letztere der Substanz nach Lithiophorit, in gleiches Material eingebettet, werden auf Liëvritformen gedeutet.

#### Haloïdsalze.

P. Klien (4) beschreibt grünlichen bis nelkenbraunen, in dunkeln Kryolith eingewachsenen *Flußspath* der Combination  $\infty O \infty . O$  von Evgitok, Grönland. Sowohl der Flußspath als der dunkle Kryolith phosphorescirt beim Erhitzen.

E. Bertrand (5) fand als Absätze aus den Natronseen Aegyptens trübe und grünlich gefärbte Krystalle von *Chlor*-

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 868. — (2) Württemb. Jahrbuch. 34, 397; in Ausz. Jahrb. Min. 1878, 147. — (3) Jahrb. Min. 1878, 246; in Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 110. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 407. — (5) Zeitschr. Kryst. 3, 199 (Corresp.).

*sodium*, in der ungewöhnlichen Form allein entwickelter oder vorwaltender Oktaëder neben  $\infty O \infty$  und  $\infty O$ . Auch künstlich lassen sich Oktaëder durch Zusatz von Natriumcarbonat zur Lösung darstellen.

A. v. Lasaulx (1) erweitert die Angaben über Seinen (2) *Jodobromit*.

C. A. Burghardt (3) setzt Seine (4) Studien über Bildung der Kupfererze fort und erhielt *Atacamit*, indem Er Kupferoxydul mit einer concentrirten Lösung von Chlornatrium übergoss. Nach längerem Stehen scheidet sich eine unlösliche Verbindung ab, deren Zusammensetzung sich zu

| Cu    | Cl    | O     | H <sub>2</sub> O |
|-------|-------|-------|------------------|
| 56,25 | 14,29 | 10,95 | 18,51            |

ergab, der Formel  $(Cu_4O_3Cl_2)_2 + 9H_2O$  entsprechend, welche Field für den *Atacamit* von Copiapo annimmt.

Borate; Carbonate; Carbonate mit Haloiden und mit Sulfaten.

A. d'Achiardi (5) discutirt den Ursprung der Borsäure und der Borate (6). Boracit und andere Magnesiumborate sind ihm directe Meeresabsätze, die Calcium- und Natriumborate spätere Producte der Einwirkung freier Borsäure oder der Wechselwirkung zwischen Magnesiumborat und Carbonaten, beziehungsweise Sulfaten. Freie Borsäure entsteht nach Ihm durch Zersetzung des Boracits vermittelt Kohlensäure, die zu 88 bis 92,5 Proc. in den Emanationen der Lagunen von Toscana auftritt. Unter den Boraten und Borosilicaten der krystallinischen Gesteine und der Gänge ist vielleicht der Turmalin das älteste, dessen Zersetzlichkeit durch Pseudomorphosen hinreichend be-

(1) *Jahrb. Min.* 1876, 619. — (2) *Vgl. JB. f.* 1877, 1286. — (3) *Chem. News* 33, 215. — (4) *Vgl. JB. f.* 1877, 1856. — (5) *Im Ausz. Zeitschr. Krypt.* 2, 511. — (6) *Vgl. JB. f.* 1877, 288.

wiesen ist. Schließlich erklärt sich d'Achiardi gegen die von Dieulafait angenommene Localisirung des Bildungsprocesses der Borsäure auf bestimmte (namentlich tertiäre) Schichten.

G. vom Rath (1) nennt nach dem Fundorte Pandermit am Schwarzen Meere *Pandermit* ein von Muck analysirtes Borat. Dasselbe findet sich in schneeweissen, feinkrystallinischen Knollen, gelegentlich auch in Stalactitenform in Höhlungen eines Gypses, der, bis jetzt 10 m mächtig nachgewiesen, einen mit Schiefer wechsellagernden Thon unterteuft. Die Analyse (A) entspricht sehr genau der Formel:  $10\text{CaO}, 15\text{B}_2\text{O}_3, 13\text{H}_2\text{O}$ , läßt sich aber auch ungezwungen auf die einfachere:  $2\text{CaO}, 3\text{B}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$  (B) beziehen.

|           | CaO   | MgO  | FeO  | K <sub>2</sub> O | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup> | H <sub>2</sub> O <sup>2)</sup> | Summe |
|-----------|-------|------|------|------------------|---------------------------------------------|--------------------------------|-------|
| A (gef.). | 29,88 | 0,15 | 0,80 | 0,18             | 54,59                                       | 15,45                          | 100   |
| B (ber.). | 29,79 | —    | —    | —                | 55,85                                       | 14,36                          | 100.  |

<sup>1)</sup> Aus der Differenz bestimmt. — <sup>2)</sup> Direct bestimmt.

A. Weisbach (2) beschreibt Rhomboëder (R) eines magnesiumhaltigen *Kalkspaths* von 1 mm Seitenlänge. Dieselben hatten sich im Innern einer zur Wasserabfuhr dienenden Röhre im Vereinsglückschacht zu Zwickau gebildet und zwar so reichlich, daß sich eine 7 cm weite Röhre binnen 4 Monaten verstopfte. Die von Lucius ausgeführte Analyse ergab:

| CaO   | MgO  | CO <sub>2</sub> | Summe  | CaCO <sub>3</sub> | MgCO <sub>3</sub> | Spec. Gew.    |
|-------|------|-----------------|--------|-------------------|-------------------|---------------|
| 52,71 | 2,59 | 44,99           | 100,29 | 94,54             | 5,46              | 2,65 bei 12°. |

G. vom Rath (3) bespricht eine Pseudomorphose von dunkelbraunem bis schwarzem feinzelligem Quarze nach Kalkspath aus einer Chalcedondruse von Paso Fundo, Provinz Rio Grande, Brasilien. Die Form der 8 bis 10 cm großen Krystalle ist eine Zwillingbildung zweier Skalenoëder R<sub>2</sub>, nach dem Gesetze: Zwillingsebene —  $\frac{1}{2}R$ , aber mit einer zur Zwillingsebene normalen Fläche verbunden.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 74; Zeitschr. Kryst. 3, 98; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 80. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeit. 33, 87. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 187.

Nach G. Tschermak (1) hat K. Moser mit dem Namen *Pelagosit* Ueberzüge belegt, die sich auf Kalken und Dolomiten der Mittelmeerküsten, besonders schön auf der Insel Pelagosa im adriatischen Meere vorfinden. Die bald grauen, bald schwärzlichen Ueberzüge, theils firnissartig und zusammenhängend, theils flechtenähnlich in kleinen Blättchen, entstehen, wo das Gestein der Brandung ausgesetzt ist und enthalten trotz ihrem silicatähnlichen Aussehen fast nur kohlen. Calcium. Nach S. Cloëz (2) lieferte die Analyse eines Vorkommens von Cap Ferrat :

| $\text{CaCO}_3$ | $\text{MgCO}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{NaCl}$ | X <sup>1)</sup> | $\text{H}_2\text{O}$ | Summe  |
|-----------------|-----------------|-------------------------|----------------|---------------|-----------------|----------------------|--------|
| 91,80           | 0,90            | 0,25                    | 1,22           | 0,49          | 0,71            | 4,56                 | 99,93. |

1) Organische Substanz.

A. Descloizeaux und Velain fanden gleiche Ueberzüge, die wohl nur auf Verdunstung des angespritzten Meerwassers zurückzuführen sind, auf Feldspathgesteinen Corsica's und Oran's und auf Basaltlaven der Insel Réunion. A. Frenzel (3) beschreibt ein physikalisch und chemisch mit Pelagosit übereinstimmendes Mineral von Rezbanya und von Elba.

K. F. Peters (4) fand, daß eine schon im vorigen Jahrhundert gesammelte Probe Carlsbader *Erbsensteins* neben bohnen grossen Aragonitconcretionen auch solche aus Kiesel enthielt, 6 bis 12 mm im Durchmesser, achatähnlich, ganz von Erbsensteinmasse umgeben. Sie entstammen vermuthlich einer Zersetzung der benachbarten Silicatgesteine.

Nach V. v. Zepharovich und W. F. Gintl (5) enthält ein schwefelgelber bis bräunlichgelber *Dolomit* von Bleiberg, Kärnthen, mit einem Spaltungswinkel von  $73^{\circ}32'$  :

| $\text{CaCO}_3$ | $\text{MgCO}_3$ | $\text{FeCO}_3$ | $\text{ZnCO}_3$ | $\text{ZnS}$ | $\text{CdS}$ | $\text{FeS}_2$ | $\text{SiO}_2$ |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|--------------|----------------|----------------|
| 79,48           | 16,71           | 0,80            | 2,42            | 0,81         | 0,25         | 0,08           | 0,08.          |

Summe = 99,58. — Spec. Gew. = 2,87.

Th. Engelmann (6) bespricht den durch die Mannigfaltigkeit

(1) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 174. — (2) Im Auss. Jahrb. Min. 1878, 580; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 174. — (3) Jahrb. Min. 1878, 788. — (4) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 886. — (5) Im Auss. Zeitschr. Kryst. 2, 100; Jahrb. Min. 1878, 215. — (6) Im Auss. Zeitschr. Kryst. 2, 811.

seiner Mineraleinschlüsse bekannten Dolomit des Binnethals und von Campo longo. An mikroskopischen Einschlüssen wurden Eisenkies, Glimmer und Quarz beobachtet, an makroskopischen die folgenden, bei denen ein beigesetztes B oder C die beiden Fundorte bezeichnet: Arsenkies (B, vgl. diesen JB., S. 1206), Eisenkies (B und C), Realgar (B), Aüripigment (B), Zinkblende (B), Bleiglanz (B, von A. Arzruni in dem unten citirten Referate dem Verzeichnisse beigelegt), Binnit (B), Dufrenoyit (B), Skleroklas (B), Jordanit (B), Korund (C und ? B), Diaspor (C), Rutil (C), Quarz (B und C), Dolomit (B und C, meist in Zwillingen, nach OR verwachsen), Kalkspath (B und C), Baryt (B und ? C), Barytclöestin (B), Phlogopit (B und C), Fuchsit (B, mit 7,5 Proc. Chrom; spec. Gew. = 2,820), Talk (? C), Grammetit (C), Hyalophan (B), Turmalin (C, seltener B, Analyse siehe unter „Turmalin“), Titanit (C).

K. V r b a (1) maß zahlreiche Winkel an *Weißbleierz*-Krystallen von Rodna, Siebenbürgen. Die beobachteten Formen sind  $\infty P \infty$ ,  $\infty \check{P} \infty$ ,  $\frac{1}{2} \check{P} \infty$ ,  $\check{P} \infty$ ,  $2 \check{P} \infty$ ,  $\infty P$ ,  $\infty \check{P} 3$ ,  $P$ , die Krystalle ausnahmslos Zwillinge und Drillinge nach  $\infty P$ , oft durch ungleiche Entwicklung von  $\infty \check{P} \infty$  und  $\frac{1}{2} \check{P} \infty$  und durch einseitige von  $2 \check{P} \infty$  und  $\check{P} \infty$  deutlich hemimorph gebildet. Die Winkelangaben weichen nur wenig von denen V. v. Zepharevich's ab. — J. K r e n n e r (2) behandelt dasselbe Vorkommen und verzeichnet außer den oben genannten Formen noch  $\infty \check{P} 2$ .

Nach A. E. N ö r d e n s k i ö l d (3) überzieht sich das gediegene Blei von Långban häufig mit einer blätterigen Schicht, die wasserhaltiges Bleicarbonat, *Hydrocerussit*, ist.

S. C l o ë z (4) veranstaltete Experimente zur Erklärung der Bildung der natürlichen *Soda*. Wenn Berthollet annahm, daß das Salz durch Wechselwirkung von Calciumcarbonat und Chlornatrium entstehe, so widerspricht der Richtigkeit dieser

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 157; im Ausg. Jahrb. Min. 1878, 682. — (2) Im Ausg. Zeitschr. Kryst. 2, 804. — (3) Im Ausg. Zeitschr. Kryst. 2, 307; Min. Petr. Mitth. [2] 11, 88; Jahrb. Min. 1878, 207. — (4) Compt. rend. 66, 1468.

Annahme der Umstand, daß Natriumdicarbonat und ein lösliches Calciumsalz nicht in Lösung neben einander bestehen können, ohne daß Calciumcarbonat fällt. Cloëz wendet Magnesiumcarbonat an (4,80 g auf 1 l kohlens. Wasser) und fügt 7 g Chlornatrium bei; dann schlägt sich bei freiwilliger Verdunstung nach wenig Tagen etwas Magnesiumcarbonat und Chlornatrium, aber auch ein viel Natriumcarbonat enthaltendes opakes Salz nieder.

V. Hansel (1) benutzte einen ausgezeichneten Krystall von *Bleithorners* aus den Bleierzlagerstätten des Monte Ponì auf Sardinien zu Controlmessungen, welche das mit v. Kokscharow's Angaben vollständig übereinstimmende Achsenverhältniß  $a : c = 1 : 1,08768$  und die Formen  $\infty P$ ,  $\infty P2$ ,  $0P$ ,  $P$ ,  $2P2$ ,  $2P\infty$  und  $\infty P\infty$  ergaben.

E. Bertrand (2) beschreibt *Leadhillit* von Matlock, Derbyshire, der sich optisch nicht unwesentlich von dem aus Schottland und Sardinien unterscheidet. Ist für letztere Varietäten der Winkel der optischen Achsen  $= 21^\circ$  und wird er bei Erhitzung zu  $150^\circ = 0^\circ$ , so ist er für den neuen Leadhillit ursprünglich  $= 72^\circ$  und verringert sich für  $250^\circ$  nur zu  $66^\circ$ . *Susannit* hält Bertrand für eine selbstständige rhomboëdrische Species, beschreibt aber ein Exemplar von Leadhill, das an einem Ende optisch zweiaxig, am andern einaxig ist, sowie sonstige gesetzmäßige Verwachsungen beider Substanzen.

---

Sulfate; Tellurate; Chromate.

Nach A. Scacchi (3) fand sich neben Gyps auch *Bleivitriol* als Sublimationsproduct einer Fumarole, die sich in der vom Ausbruche 1872 her noch glühenden Vesuvlava gebildet

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 291; Jahrb. Min. 1878, 754. — (2) Compt. rend. 84, 848; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 105. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 512.

hatte. Das Mineral kommt theils als erdige grüne Kruste der Lava (Nr. 1), theils in federförmigen Krystallen (Nr. 2) vor. Das Kupfer wird als  $\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{CuO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  oder als  $\text{CuSO}_4 + 3\text{H}_2\text{CuO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Langit), das Cl in Nr. 1 als  $\text{PbCl}_2$  betrachtet.

|    | PbO  | SO <sub>3</sub> | CuO | Cl  | H <sub>2</sub> O <sup>4)</sup> | Summe |
|----|------|-----------------|-----|-----|--------------------------------|-------|
| 1. | 64,9 | 28,6            | 7,5 | 1,2 | 2,8                            | 100   |
| 2. | 69,4 | 27,8            | 1,6 | —   | —                              | 98,8  |

1) Einschließlich Verlust.

V. v. Zepharovich (1) maß an großen (10 zu 3 cm) neugebildeten flächenreichen *Glaubersalz*krystallen von Aufsee die neuen Formen —  $\frac{1}{2}$ P und — 2P.

P. de Rouville (2) beschreibt *Bittersalz* aus einem Gypserbruche im Departement L'Herault, das auffallend große, mehr als 1 cm lange Krystalle bildet.

C. Hintze (3) untersuchte *Pisanit* (4) von der Grube Fenice bei Massa marittima, Toscana, wo sich die 1 bis 3 cm langen Krystalle sowohl im alten Manne, als in Fässern, mit Cementkupferschlamm gefüllt, bilden. Sie bestehen aus Prisma und Basis und sind stark (positiv) doppelbrechend. Die Analyse ergab 10,07 Kupferoxyd und 28,48 Schwefelsäure.

St. Meunier (5) erhielt künstlichen *Brochantit*, indem Er auf Bleiglanzstücke Kupfersulfatlösung monatelang einwirken ließ und *Melanochroit*, wenn er als Lösung Kaliumdichromat anwendete.

R. Raffelt (6) fand in dem von Kohlenschmitzen durchgezogenen Quadersandsteinen von Mühlhausen bei Kralup, Böhmen, weiße nierenförmige Massen, die nach C. John's Analyse *Aluminit* sind.

(1) Im Auss. Zeitschr. Kryst. 3, 100; Jahrb. Min. 1873, 314. — (2) Compt. rend. 87, 708; im Auss. Zeitschr. Kryst. 3, 442. — (3) Zeitschr. Kryst. 2, 309. — (4) Vgl. JB. f. 1860, 786. — (5) Compt. rend. 88, 686; 89, 666; im Auss. Zeitschr. Kryst. 3, 106 u. 441. — (6) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 360; im Auss. Zeitschr. Kryst. 3, 102; Jahrb. Min. 1879, 615.

1. Analyse. — 2. Werthe der Formel  $\text{Al}_2\text{SO}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$ .

|    | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SO}_3$ | $\text{H}_2\text{O}$ |
|----|-------------------------|---------------|----------------------|
| 1. | 29,84                   | 23,15         | 47,01                |
| 2. | 29,77                   | 23,22         | 47,01.               |

Nach A. Cossa (1) enthält der *Kaliumalaun* der Insel Vulcano Spuren von Thallium-, Cäsium- und Rubidiumalaun. Gleichzeitig bespricht Cossa das Vorkommen des Alauns. Hier- nach sind es wesentlich zwei Orte, an welchen das 1813 bis 1860 (wie früher schon von den Römern) auch technisch aus- genutzte Material vorkommt: sehr unreiner, mit Aluminium- sulfat, Gyps und Chlorammonium gemengter Alaun in einem Haufwerk stark zersetzter trachytischer Gesteine in der Grotte Faraglione; viel reinerer in einer la Schicciola genannten Zone der inneren Kraterwand, in Schichten einem weissen com- pacten Gesteine aufgelagert. An einzelnen Stellen bilden sich durch Verdunsten einer sauer reagirenden Flüssigkeit Stalac- titen, welche außer Kaliumalaun Aluminium, Natrium, Eisen, Kupfer, auch Kobalt enthalten. Thallium, Cäsium und Rubi- dium lassen sich in diesen Alaunen erst nach mehrfacher Um- krystallisirung nachweisen. Zur Entscheidung der Frage, ob der Alaun infiltrirt sei oder dem Gestein entstamme, wurde das letztere nach sorgfältigem Auskochen (um allen schon vorhan- denen Alaun zu entfernen) mit Fluorwasserstoff und Schwefel- säure zersetzt. Es krystallisirten Alaune mit den oben genann- ten Bestandtheilen aus, während in der Flüssigkeit außerdem noch Aluminium, Natrium, Lithium, Arsen und Selen nachweis- bar waren. Das stark zersetzte Gestein (spec. Gewicht = 1,984) scheint ein Liparit zu sein; unter dem Mikroskope lassen sich in einfach brechender Grundmasse nur noch monokline Feld- spathe (Carlsbader Zwillinge) und Tridymit nachweisen. Auch drei frische Laven von Vulcano lieferten cäsium- und rubidium- haltige Alaune nach Behandlung mit Schwefelsäure. Eine röth- liche, im Innern graue schwammige Masse aus der Tiefe des

(1) Gazz. chim. ital. 1878, 235; im Ausg. Zeitschr. Kryst. 2, 509.



Kraters endlich enthielt Schwefel, Schwefelarsen, Schwefeleisen, Borsäure, Salmiak, Lithiumsulfat, sowie Thallium-, Cäsium-, Barbidium- und Kaliumalaun.

J. v. Schröckinger (1) beschreibt als *Dietrichit* schmutziggelbe bis braungelbe, nadelförmige Ausblühungen auf gleichartiger Unterlage, die sich seit einer Reihe von Jahren auf einer trockenen, von sehr warmer Luft durchzogenen Strecke der Großgrube zu Felsöbanya in bedeutender Menge bilden und nach einer von G. W. Dietrich ausgeführten Analyse etwas entwässerter Zinkalaun mit hohem Eisen- und geringerem Mangan- und Magnesiumgehalt von der Formel  $(\text{Zn, Fe, Mn, Mg})\text{SO}_4 + \text{Al}_2\text{S}_3\text{O}_{12} + 23\text{H}_2\text{O}$  sind.

1. Analyse. — 2. Formel.

|    | ZnO  | FeO  | MnO  | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O | Summe                |
|----|------|------|------|------|--------------------------------|-----------------|------------------|----------------------|
| 1. | 3,70 | 8,11 | 1,74 | 0,88 | 10,92                          | 85,94           | 44,88            | 100,12 <sup>2)</sup> |
| 2. |      | 8,82 |      |      | 11,22                          | 84,86           | 45,10            | 100.                 |

<sup>2)</sup> Das Original giebt (in Folge einer falschen Summirung der Basen) 100,33 als Summe an. F. N.

F. Pisani (2) fand radialfaserigen *Letzsomit* von Garonne, Departement Var, zusammengesetzt aus:

| SO <sub>3</sub> | CuO   | CaO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O | Summe  |
|-----------------|-------|------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------|
| 12,10           | 49,00 | 2,97 | 11,21                          | 1,41                           | 22,50            | 99,19. |

*Woodwardit* und *Enysit* (3) hält Er für Gemenge von wechselnder Zusammensetzung.

F. A. Genth (4) nennt ein Quecksilbertellurat,  $\text{Hg}_2\text{TeO}_4$ , *Magnolit* und ein Eisentellurat,  $\text{FeTeO}_4$ , *Ferrotellurit*. Beide Mineralien kommen in oberen Teufen der Keystone-Grube, Magnolia District, Colorado, vor, ersteres in mikrokrystallinischen Aggregaten, mitunter Quecksilber einhüllend, mit Brauneisen, Psilomelan und Quarz als Zersetzungsproduct des Coloradoits (5),

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 189; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 101; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 555. — (2) Compt. rend. 66, 1418; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 483. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 1268. — (4) Separatabdruck aus Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania; Zeitschr. Kryst. 3, 7. — (5) Vgl. diesen JB. 3, 1208.

letzteres etwas nickelhaltig, mit Tellur als krystallinischer Ueberzug auf Quarz. Ein gleichzeitig auftretendes *Eisensulfid* konnte nur theilweise analysirt werden und ergab 41,01 Proc. Fe, 0,72 Proc. Ni, 4,06 Proc. Te und 41,73 Proc. S (Summe = 87,52).

Ueber künstlichen *Melanochroit* vgl. Brochantit (1).

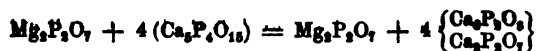
#### Vanadinate; Phosphate; Arseniate.

F. A. Genth (2) analysirte *Volborthit* von Woskressenskoj, Gouvernement Perm, der sich als krystallinischer Ueberzug auf den Körnern und in den Höhlungen eines thonigen Quarzconglomerats vorfindet und bezieht die Resultate der Analysen Nr. 1 und 2 unter Abzug der Verunreinigungen auf die Formel  $(\frac{1}{2}\text{Ba } \frac{1}{2}\text{Ca } \frac{1}{2}\text{Cu})_2\text{V}_2\text{O}_6 + 3\text{CuH}_2\text{O}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Nr. 3), der Seines Psittacinits (3) nahe verwandt.

|           | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | CaO   | CaO  | BaO  | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | H <sub>2</sub> O <sup>1)</sup> |
|-----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|------|------|-------------------------------|--------------------------------|
| 1 (gef.). | 1,36             | 4,45                           | 1,77                           | 3,01 | 34,04 | 4,29 | 4,29 | 13,62                         | 33,15                          |
| 2 (gef.). | 1,36             | 4,78                           | 0,45                           | 1,42 | 33,01 | 4,49 | 4,30 | 13,59                         | 31,60                          |
| 3 (ber.). | —                | —                              | —                              | —    | 33,41 | 6,77 | 6,17 | 13,63                         | 29,02.                         |

<sup>1)</sup> Aus der Differenz bestimmt.

C. U. Shepard (4) beschreibt als *Pyrophosphorit* ein weißes, an einzelnen Stellen hellblaues, glanzloses, erdiges Mineral aus Westindien (der nähere Fundort wird vorläufig aus commerciellem Interesse verschwiegen). Die Analysen weisen auf Calciumorthophosphat und Magnesiumpyrophosphat:



hin. Das Fehlen des Wassers erklärt Shepard durch Contact mit Eruptivmaterial.

(1) Vgl. diesen JB. S. 1224. — (2) Separatabdruck aus Contributions from the Laboratory of the University of Pennsylvania; Zeitschr. Kryst. 2, 12. — (3) Vgl. JB. f. 1876, 1768. — (4) Sil. Am. J. [3] 12, 49; im Ausb. Zeitschr. Kryst. 2, 194; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 79.

1. und 2. Analysen. — 3. Mittel. — 4. Reduction auf 100, nach Abzug der fremden Beimengungen. — 5. Werthe der Formel.

|    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>2</sub> | CaO    | MgO   | SiO <sub>2</sub> | <u>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> | X <sup>1)</sup> | Summe   |
|----|-------------------------------|-----------------|--------|-------|------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------|---------|
| 1. | 50,97                         | 0,57            | 44,50  | 8,04  | 0,80             | —                                                              | 0,890           | —       |
| 2. | 50,629                        | 0,687           | 44,424 | 8,141 | 0,484            | 0,487                                                          | —               | —       |
| 3. | 50,799                        | 0,628           | 44,462 | 8,090 | 0,867            | 0,487                                                          | 0,890           | 100,173 |
| 4. | 51,67                         | —               | 45,16  | 8,17  | —                | —                                                              | —               | 100     |
| 5. | 51,57                         | —               | 45,20  | 8,28  | —                | —                                                              | —               | 100.    |

Spec. Gew. = 2,50 bis 2,58.

<sup>1)</sup> Gährungsverlust.

Nach Lecoq de Boisbaudran (1) bestimmte W. G. Lettsom ein in der Oxfordrer Sammlung seit langer Zeit unter dem Namen: Blende von Cornwall liegendes Stück qualitativ als ein Erbium und Didym enthaltendes Phosphat, das er *Rhabdophan* nannte.

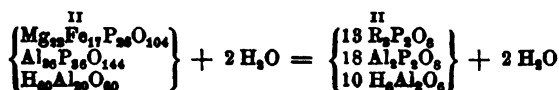
P. Guyot (2) beschreibt *Phosphorite* aus dem Lias von Damblain und Blevaincourt in den Vogesen. Die Analyse ergab 66,905 Proc. Calciumphosphat und 12,599 Proc. Eisenphosphat. — A. Hartmann (3) schildert die geologischen Verhältnisse der Phosphoritdistricte in Spanisch-Estremadura. Das phosphore. Calcium kommt in fünf Formen vor: 1. als Apatit, mit Quarz Gänge in Granit bildend; 2. als Phosphoritschnüre in zersetztem Granit; 3. als Phosphoritgänge in cambrischem Schiefer; 4. als Phosphoritgänge in devonischem Kalk und 5. als Phosphoritnester auf demselben. Ausserhalb Estremadura's sind noch die Gänge im Kohlenkalke von Belmez, Sierra Morena, zu nennen. — Der Arbeit sind zahlreiche Analysen der Handelswaare beigelegt. — H. H. Gunn (4) analysirte Phosphorit von Kicheneff, Südrussland. Das Material bildet septarienähnliche Knollen, aus silurischen Schichten ausgewittert.

| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CO <sub>2</sub> | CaO   | <u>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> | SiO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | Summe               | Spec. Gew. |
|-------------------------------|-----------------|-------|----------------------------------------------------------------|------------------|------------------|---------------------|------------|
| 85,18                         | 1,50            | 47,88 | 2,65                                                           | 8,25             | 2,10             | 98,56 <sup>1)</sup> | 3,25.      |

<sup>1)</sup> Die Summirung ergibt 97,56. F. H.

(1) Compt. rend. 66, 1028; Zeitschr. Kryst. 2, 191 (Corresp.); Min. Petr. Mitth. [2] 1, 175. — (2) Compt. rend. 67, 323; im Ann. Zeitschr. Kryst. 3, 328. — (3) Berg- u. hüttenm. Zeit. 27, 3. — (4) Im Ann. Zeitschr. Kryst. 3, 111.

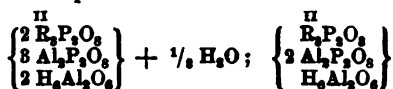
Nach J. Gamper (1) bildet der *Lasulith* aus dem Presnitzgraben bei Krieglach, Obersteiermark, Adern in einem dem Thonglimmerschiefer eingelagerten Quarze. In einer ausführlicheren Publication (2) wird es als „nicht unmöglich“ bezeichnet, „dafs eine saline phosphorsäurehaltige Quelle bei der Entstehung des Blauspathes die wichtigste Rolle gespielt hat.“ Ferner ist dort die Analyse des Blauspathes von Zermatt gegeben, welche zur Formel



führt, die sich, selbst wenn man einfachere Verhältniszahlen einführt, immer noch wesentlich von Rammelsberg's Formel unterscheidet :

Gamper :

Rammelsberg :



1. Analyse. — 2. Abzüglich des Quarzes auf 100 reducirt.

|    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MgO  | FeO   | H <sub>2</sub> O | SiO <sub>2</sub> | Summe  |
|----|-------------------------------|--------------------------------|------|-------|------------------|------------------|--------|
| 1. | 42,97                         | 28,06                          | 8,64 | 11,91 | 5,61             | 2,04             | 100,23 |
| 2. | 44,21                         | 28,87                          | 8,89 | 12,26 | 5,77             | —                | 100.   |

H. Bücking (3) untersuchte *Türkise* aus dem Megarathale am Sinai, von Nichabur, Persien, Mosesbrunnen, Arabien, Steine, Schlesien, Oelsnitz, Sachsen und Silver Seak, Columbus District, Nevada. Das Pigment läßt sich mit Sicherheit nicht nachweisen und scheint eine „dilute Vertheilung zu besitzen.“ Die Masse ist meist homogen, aus sehr kleinen doppelbrechenden Partikeln zusammengesetzt und läßt nur mitunter im gewöhnlichen Lichte ringförmige dunklere Stellen (besonders Megarathal), im polarisirten Lichte namentlich bei beginnender Zersetzung chaledonähnliche Partien von concentrisch-schaligem

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1877, 118; im Auss. Zeitschr. Kryst. 3, 221.

— (2) Jahrb. geol. Reichsanst. 28, 611; im Auss. Zeitschr. Kryst. 4, 100. —

(3) Zeitschr. Kryst. 2, 168; 3, 81; im Auss. Jahrb. Min. 1878, 655.

Aufbau (am reichlichsten die deutschen Türkise) erkennen. Der neuerdings unter dem Namen „persischer Türkis“ in den Handel kommende, von Vielen für ein Kunstproduct gehalten, ist dem amerikanischen am ähnlichsten und erwiee sich durch anhängendes und die Masse durchschwärmendes Brauneisen als höchst, vielleicht eine besonders frische Varietät von Nichabur. Beim Erhitzen werden die Türkisschliffe erst grün, dann schwarz, endlich braun; eine Reaction, welche am ehesten auf Kupferphosphat als beigemengtes Pigment hinweist. — Nach J. J. Pohl (1) ist das Zerknistern beim Erhitzen im Platintiegel ein untrügliches Mittel, echte Türkise von den Imitationen zu unterscheiden.

Nach A. H. Chester (2) kommen in Arkansas mehrere Krystalle von *Variscit* bis zu 0,3 mm Größe vor. Nach den Messungen würden dieselben zum rhombischen System gehören und von  $\infty P(114^{\circ}6')$ ,  $\infty P\infty$ ,  $\infty \bar{P}\infty$ ,  $0P$  begrenzt sein.

F. Becke (3) bestimmte ein Mineral mit 38,6 Proc. Wasser, das in kugeligen und traubigen Aggregaten Brauneisenstein überzieht und sich auf alten Halden der Josefinezeche bei Kwittein unweit Müglitz, Mähren, vorfindet, als *Evansit*.

G. J. Brush und E. S. Dana (4) entdeckten eine ganze Reihe neuer Manganphosphate auf einem Gange albitreichen Granits nahe beim Dorfe Branchville, District Redding, Fairfield County, Connecticut. Ausser den näher zu beschreibenden neuen Phosphaten kommen Albit, Quarz, Mikroklin, ein dem Damourit ähnlicher Glimmer, Spodumen in Krystallen von 50 bis 100 kg, als Zersetzungsproduct desselben Gynatolith in 2 dem breiten Exemplaren, Apatit, Mikrolith, Columbit, Granat, Turmalin und Staurolith an derselben Fundstelle vor. Ein einziges Nest des Albits lieferte fünf der zu beschreibenden Phosphate in innigem Gemenge unter einander und mit Quarz, Rhode-

(1) Jahrb. Min. 1878, 864; im Anz. Zeitschr. Kryst. 3, 86. — (2) Sil. Am. 2, [2] 115, 207. — (3) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 465. — (4) Zeitschr. Kryst. 3, 529; im Anz. Min. Petr. Mitth. [2] 1, 290 u. 557; Jahrb. Min. 1878, 868.

chrosit, Amblygonit und Vivianit; in einem zweiten fand sich der Lithiophilat mit Apatit, Spodumen, Uranit und mehreren sonstigen Phosphaten. — *Eosphorit* kommt theils in Krystallen, theils in derben Massen vor, erstere blaßroth oder mit einem Stich in's Gelbe und Graue, die kleinsten fast farblos, letztere auch blaßroth oder graulich, gelblich und bläulich-weiß. Krystallsystem rhombisch mit dem Achsenverhältniß  $a : b : c = 0,7768 : 1 : 0,51502$ ; Formen :  $\infty P\infty$ ,  $\infty \bar{P}\infty$ ,  $\infty P$ ,  $\infty \bar{P}2$ ,  $P$ ,  $\frac{3}{2}P$ ,  $\frac{3}{2}\bar{P}$ ,  $2P2$  von prismatischem Typus. Da die am Childrenit (1) beobachteten Winkel auf Isomorphie mit Eosphorit hinweisen und die Angaben über die chemische Zusammensetzung des ersteren Minerals schwanken, so sind die Verfasser geneigt, beiden eine analoge Formel zu geben, nur mit dem Unterschiede, daß der Eosphorit wesentlich ein Manganaluminiumphosphat, Childrenit wesentlich ein Eisenaluminiumphosphat darstellt. Die Analysen

des Eosphorits führen zu  $\overset{H}{R}_2Al_2P_2O_{10} + 4H_2O = Al_2P_2O_8$

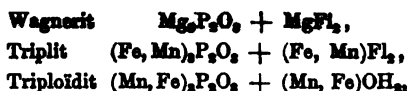
$+ 2H_2\overset{H}{RO}_2 + 2H_2O = \left\{ \overset{H}{R}_2P_2O_8 \right\} + \left\{ H_2\overset{H}{RO}_2 \right\} + 4H_2O$ ,

unten (Nr. 6) für das Verhältniß  $Mn : (Fe, Ca, Na_2) = 3 : 1$  und  $Mn : Fe = 10 : 3$  berechnet. — *Triploidit* bildet meist

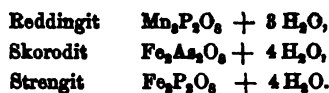
krystallinische Aggregate, mitunter einzelne, in Quarz eingewachsene Krystalle von gelber oder rother Farbe, die Aggregate gelblich- und röthlichbraun gefärbt. Krystallsystem monoklin mit dem Elementen  $a : b : c = 1,8571 : 1 : 1,4944$ ;  $ac = 71^\circ 46'$ ; Formen :  $OP$ ,  $\infty P\infty$ ,  $\infty P\infty$ ,  $\infty P$ ,  $P\infty$ ,  $2P2$  von prismatischem

Typus. Die Analysen ergeben die Formel  $\overset{H}{R}_4P_2O_8 + H_2O = \overset{H}{R}_2P_2O_8 + H_2RO_2$ , die für  $Mn : Fe = 3 : 1$  die unten (Nr. 11) angegebenen Werthe voraussetzt. Da Triploidit mit Wagnerit isomorph und dieser mit Triplit analog zusammengesetzt ist, so nehmen die Verfasser für die genannten Körper folgenden Bezug an :

(1) Vgl. JB. 4. 1878, 1188; 2. 1888, 888; 1. 1882, 890.



d. h. im Triplöidit wird Fluor durch Hydroxyl,  $\text{RFl}$ , durch  $\text{R}(\text{OH})_2$  vertreten. — *Dickinsonit* tritt meist in blätterigen, dem Chlorit ähnlichen Aggregaten von grasgrüner und dunklerer Färbung auf, seltener in öl- bis olivengrünen Krystallen, den derben Massen aufgewachsen oder in Reddingit eingeschlossen. Krystallsystem monoklin mit den Elementen  $a : b : c = 1,7322 : 1 : 1,2000$ ;  $ac = 61^\circ 30'$ ; Formen:  $0P, \infty P\infty, \infty P\infty, P, 2P, -3P\infty$  von tafelförmigem Typus. Die Analysen werden auf die Formel  $\text{R}_{12}\text{P}_3\text{O}_{32} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{R}_4\text{P}_2\text{O}_8 + \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  bezogen und für  $\text{Mn} : \text{Fe} : \text{Ca} : \text{Na} = 5 : 2,5 : 3 : 1,5$  berechnet (Nr. 16). — *Lithiophilit* in runden, 1 bis 4 cm grossen, von einer Oxydationshaut überzogenen Massen, unzersetzt licht lachsfarbig, bei beginnender Zersetzung dunkler. Krystalle wurden nicht beobachtet, dagegen dreierlei Spaltungsrichtungen, zwei monotone, senkrecht auf einander, eine prismatische ( $50$  bis  $52^\circ$ ), welche wegen der Aehnlichkeit des Minerals mit Triphylin als rhombische gedeutet werden. Als Formel wird vollkommen analog mit Triphylin (1)  $\text{LiMnPO}_4 = \text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Nr. 20) angenommen. — *Reddingit*, seltener als die bisher beschriebenen Mineralien, gewöhnlich derb, gelegentlich in Krystallen, rosenroth bis gelblichweiss gefärbt, durch Zersetzung oft dunkler. Krystallsystem rhombisch mit dem Achsenverhältniss  $a : b : c = 0,8676 : 1 : 0,9485$  und den Formen:  $\infty P\infty, P, P2$  von pyramidalem Typus. Krystallographisch steht das Mineral dem Skorodit und A. Nies' Strengit (2) nahe, unterscheidet sich aber durch Wassergehalt und Oxydationsstufe des Mangans. Es ist nämlich:



(1) Vgl. JB. f. 1877, 1299. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1800.

Ein künstliches Salz, der Formel nach mit Reddingit übereinstimmend, beschreibt Debray (1). — Nach einer vorläufigen Mittheilung kommt endlich noch ein sechstes neues Phosphat von der Zusammensetzung  $\overset{\text{II}}{\text{R}_2\text{P}_2\text{O}_8} + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{Mn}$  und  $\text{Ca}$ , sowie etwas  $\text{Fe}$  und  $\text{Na}_2$ ) und dem spec. Gewicht = 3,15 vor. Die Verfasser haben es *Fairfieldit* genannt.

I. *Eosphorit*: 1. und 2. hellrothe Krystalle, analysirt von S. L. Penfield; 3. Mittel; 4. derbe Varietät; 5. dieselbe Analyse nach Absug der Verunreinigungen, analysirt von H. L. Wells; 6. Formel.

II. *Triplöidit*: 7. und 8. Krystalle; 9. Mittel; 10. dunkler gefärbte Varietät, eisenreicher; Analytiker S. L. Penfield; 11. Formel.

III. *Dickinsonit*: 12. und 14. Analysen, von S. L. Penfield ausgeführt; 13. und 15. dieselben nach Absug der innig beigemengten Substanzen Quarz und Eosphorit, letzterer aus der Menge der Thonerde berechnet; 16. Formel.

IV. *Lithiophililit*: 17. und 18. Analysen, von H. L. Wells ausgeführt; 19. Mittel; 20. Formel.

V. *Reddingit*: 21. und 22. Analysen, von H. L. Wells ausgeführt; 23. Mittel der Analysen; 24. dasselbe nach Absug des Quarzes; 25. Formel.

|         | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}$ | $\text{MnO}$ | $\text{CaO}$        | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Li}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{X}^1)$       |
|---------|------------------------|-------------------------|--------------|--------------|---------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|
| L 1.    | 31,10                  | 21,99                   | 7,42         | 23,47        | 0,54                | 0,33                  | —                    | —                     | 15,66                | —                   |
| 2.      | 30,99                  | 22,40                   | 7,39         | 23,56        | 0,54                | 0,33                  | —                    | —                     | 15,54                | —                   |
| 3.      | 31,05                  | 22,19                   | 7,40         | 23,51        | 0,54                | 0,33                  | —                    | —                     | 15,60                | —                   |
| 4.      | 26,93                  | 18,70                   | 5,86         | 19,21        | 2,58                | Spur                  | —                    | —                     | 12,92                | 14,41 <sup>2)</sup> |
| 5.      | 31,48                  | 21,83                   | 6,84         | 22,48        | 3,01                | "                     | —                    | —                     | 15,07                | —                   |
| 6.      | 30,93                  | 22,85                   | 7,24         | 23,80        | —                   | —                     | —                    | —                     | 15,68                | —                   |
| II 7.   | 32,14                  | —                       | 15,07        | 48,35        | 0,36                | —                     | —                    | —                     | 4,01                 | —                   |
| 8.      | 32,08                  | —                       | 14,69        | 48,55        | 0,29                | —                     | —                    | —                     | 4,15                 | —                   |
| 9.      | 32,11                  | —                       | 14,88        | 48,45        | 0,33                | —                     | —                    | —                     | 4,08                 | —                   |
| 10.     | 32,24                  | —                       | 13,65        | 42,96        | n. best.            | —                     | —                    | —                     | 4,09                 | 1,09                |
| 11.     | 31,91                  | —                       | 16,18        | 47,86        | —                   | —                     | —                    | —                     | 4,05                 | —                   |
| III 12. | 37,49                  | 1,55                    | 11,64        | 24,18        | 12,00               | 4,71                  | 0,80                 | 0,03                  | 4,55                 | 3,30                |
| 13.     | 39,36                  | —                       | 12,40        | 25,10        | 13,36               | 5,25                  | 0,89                 | 0,03                  | 3,86                 | —                   |
| 14.     | 38,18                  | 1,55                    | 11,36        | 23,48        | 13,67 <sup>3)</sup> | 4,36                  | 0,67                 | 0,22                  | 4,62                 | 1,89                |
| 15.     | 39,58                  | —                       | 11,90        | 23,96        | 14,98 <sup>3)</sup> | 4,78                  | 0,73                 | 0,24                  | 3,88                 | —                   |
| 16.     | 40,05                  | —                       | 12,69        | 25,04        | 11,85               | 6,56                  | —                    | —                     | 3,81                 | —                   |

1) Quarz. — 2) Hiervon 92,3 Proc. Quarz, das Uebrige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u. s. w. — 3) Aus der Differenz bestimmt.

(1) Vgl. JB. f. 1860, 72.



|        | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MnO   | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Li <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O | X     |
|--------|-------------------------------|--------------------------------|------|-------|------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------|
| IV.17. | 44,88                         | —                              | 8,99 | 40,80 | —    | 0,18              | —                | 8,72              | 0,77             | 0,63  |
| 18.    | 44,51                         | —                              | 4,04 | 40,91 | —    | 0,16              | —                | 8,56              | 0,87             | 0,66  |
| 19.    | 44,67                         | —                              | 4,02 | 40,86 | —    | 0,14              | —                | 8,63              | 0,82             | 0,64  |
| 20.    | 45,22                         | —                              | —    | 45,22 | —    | —                 | —                | 9,56              | —                | —     |
| V.21.  | 30,17                         | —                              | 4,88 | 40,85 | 0,70 | 0,82              | —                | Spur              | 11,70            | 12,09 |
| 22.    | 30,56                         | —                              | 4,70 | 40,58 | 0,64 | 0,23              | —                | „                 | 11,22            | 12,07 |
| 23.    | 30,87                         | —                              | 4,79 | 40,71 | 0,68 | 0,27              | —                | „                 | 11,51            | 12,08 |
| 24.    | 34,52                         | —                              | 5,43 | 46,29 | 0,78 | 0,81              | —                | „                 | 12,08            | —     |
| 25.    | 34,72                         | —                              | —    | 52,08 | —    | —                 | —                | —                 | 13,20            | —     |

In 4. Spur von Fl, von beigemengtem Apatit herrührend, auf welchen auch der hohe Kalkgehalt zurückzuführen ist.

Summen : 1 = 100,61; 2 = 100,75; 3 = 100,62; 4 = 100,61; 5 = 100,61; 6 = 100; 7 = 99,93; 8 = 99,76; 9 = 99,85; 11 = 100; 12 = 100,35; 13 = 100,35; 14 = 100; 15 = 100; 16 = 100; 17 = 99,87; 18 = 99,70; 19 = 99,78; 20 = 100; 21 = 100,71; 22 = 100,11; 23 = 100,41; 24 = 100,41; 25 = 100.

Spec. Gew. : I. = 3,184; II. = 3,697; III. = 3,338 bis 3,343; IV. = 3,424 bis 3,432; V. = 3,04, mit 12 Proc. Quarz verunreinigt, demnach für reines Material = 3,102.

G. A. König (1) beschreibt ein Mineral von Rockbridge County, Virginia, das chemisch mit A. Nies' (2) *Strengit* identisch ist, während die aus Prismen, Basis und Domen bestehenden Krystalle in Ermangelung guter Messungen keinen Bezug zu dem genannten Mineral erlauben. Die kleinen Krystalle sitzen auf kugelligen Massen, vermuthlich Kakoxen und diese in Höhlungen derben Dufrenits. Die Analyse ergab 39,3 Proc. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 42,3 Proc. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 19,9 Proc. H<sub>2</sub>O (Summe = 101,5).

A. Descloizeaux (3) giebt für *Adamin* den neuen Fundort : Grube Hilarion im Lauriongebirge an, wo sich das Mineral in Gesellschaft von kupferhaltigem Zinkspath und zinkhaltigem Kalkspath in meer- bis smaragdgrünen (durch etwas Kupfer gefärbten) Krystallen vorfindet. Die letzteren sind 2 bis 3 mm groß, selten einfach, meist Drillinge und nur annähernd zu messen. Der rhombische Säulenwinkel ergab sich zu 90°10' bis

(1) Im Auss. Zeitschr. Kryst. 2, 108. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1800. —

(3) Compt. rend. 88, 88; im Auss. Zeitschr. Kryst. 2, 104.

91°20', bei den Krystallen von Chafarcillo in Chile zu 91°33'. — H. Laspeyres (1) unterscheidet zwei Typen: einen farblosen, von Kupfer fast vollkommen freien, makroprismatischen und einen smaragdgrünen, mit höherem Kupfergehalt und in der Richtung der Verticalaxe prismatisch. Beide Typen haben von einander nicht unbedeutend abweichende Winkel, mit Ausnahme der in der Verticalzone gelegenen, so daß für beide  $a : b = 0,995849 : 1$  und  $\infty P = 90^\circ 14' 18''$  resultirt, dagegen  $b : c$  für Typus I wie  $1 : 0,717583$ , für Typus II wie  $1 : 0,684793$ , was für  $P_\infty$  im ersteren Falle  $71^\circ 19' 22''$ , im letzteren  $68^\circ 48' 22''$ , also eine Differenz von  $2^\circ 31'$  ergibt. Ob diese Abweichung durch das Auftreten eines isomorphen Kupfersalzes bei Typus II zu erklären ist, oder ob hier eine den Humittypen analoge Erscheinung vorliegt, bleibt eine offene Frage. — Auch P. Klien (2) fand gleichzeitig das Mineral. Seine krystallographischen Angaben weichen aber nicht unbedeutend von denen Descloizeaux' und Laspeyres' ab.

E. Goldsmith (3) hält eine in blauen Adern Kobalterze von Chile durchsetzende Substanz für identisch mit Breithaupt's *Lavendulan*. Die Masse war durch ein graues trachytisches Gestein stark verunreinigt und außerdem hält Goldsmith auch den Kalk und das Eisen der Analyse für mechanische Beimengungen. Er nimmt für Lavendulan die Formel  $(\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni})_3 \text{As}_2\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$  an.

| $\text{As}_2\text{O}_8$ | $\text{CuO}$ | $\text{CoO}$ | $\text{NiO}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{X}^1)$ | Summe  |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|-------------------------|--------------|---------------|--------|
| 86,88                   | 81,11        | 1,95         | 1,05         | 7,09                 | 6,88                    | 5,28         | 11,61         | 98,80. |

1) Unlösliches.

A. E. Nordenskiöld (4) giebt einem gelben Mineral von Langban, Wermland, den Namen *Ekdemit* und die Formel  $\text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8 + 2\text{PbCl}_2$  (5). Dasselbe ist optisch einachsig, ver-

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 147; im Auss. Jahrb. Min. 1878, 582. — (2) Jahrb. Min. 1878, 53. — (3) Im Auss. Zeitschr. Kryst. 3, 99. — (4) Im Auss. Zeitschr. Kryst. 3, 306; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 83; Jahrb. Min. 1878, 207. — (5) Also ein Arsenit, jedoch vorläufig aus Mangel an Analogieen hierher gestellt.

nuthlich quadratisch und einem gelben manganhaltigen Kalkspath eingewachsen.

1. Analyse. — 2. Formel.

|           | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | PbO   | Pb    | Cl   | Summe  | Spec. Gew. |
|-----------|--------------------------------|-------|-------|------|--------|------------|
| 1 (gef.). | 10,60                          | 58,35 | 28,39 | 8,00 | 100,34 | 7,14       |
| 2 (ber.). | 10,59                          | 59,67 | 22,16 | 7,58 | 100    | —          |

Citronengelbe Körner, mitunter Krystalle ( $P.0P. \frac{1}{m}P$ ) von qualitativ gleicher Zusammensetzung hält Nordenskiöld für eine rhombische Modification des Ekdemits; doch zeigt W. C. Brögger (1), daß sich die wenigen Messungen nur unbedeutend von einem quadratischen Achsensystem entfernen ( $a : b : c = 0,9675$  bis  $0,9838 : 1 : 1,5566$ ) und deshalb die Substanz möglicher Weise mit Ekdemit identisch ist.

---

Silicate.

M. Bauer (2) und G. vom Rath (3) liefern gleichzeitig kristallographische Monographien des *Cyanits*. Während die Detailuntersuchungen, hinsichtlich deren wir auf die Originale verweisen müssen, zu mancherlei Differenzen in der Auffassung der beiden Autoren führen, ergaben die Messungen bei den Beobachtern verhältnismäßig gut übereinstimmende Achsenelemente. Es fand

Bauer:  $a : b : c = 0,89912 : 1 : 0,89877$ ;  $bc = 90^{\circ}23'$ ;  
 $ac = 100^{\circ}18'$ ;  $ab = 106^{\circ}1'$ ;

vom Rath:  $a : b : c = 0,9164 : 1 : 0,70996$ ;  $bc = 90^{\circ}0'$ ;  
 $ac = 100^{\circ}48\frac{1}{2}'$ ;  $ab = 106^{\circ}23\frac{1}{2}'$ .

Nach F. J. Wiik (4) enthalten *Fibrolithnadeln* aus Pegmatitgranit von St. Michel, Finnland, 47,33 Proc. SiO<sub>2</sub> und 52,21 Proc. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Spur von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Summe = 99,54).

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 307, Anmerkung. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 33, 283; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 87; Jahrb. Min. 1879, 84. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 1; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 952; 1879, 401. — (4) Zeitschr. Kryst. 3, 496.

P. v. Jeremejew (1) beschreibt zwei durch ihre Grösse ausgezeichnete *Topaskrystalle* aus dem Ilmengebirge. Der eine ist 12 cm lang, 6 zu 4,75 cm breit und dick und wiegt 0,544 kg, der andere misst 6,75 zu 2,25 zu 1 cm. Dem ersteren ist eine hemimorphe Entwicklung der Flächen  $\frac{1}{2}, \bar{P} \infty$  eigen. — G. Seligmann (2) bespricht ebenfalls russische *Topaskrystalle*, von denen die einen einen monoklinen Habitus zeigen, die anderen durch das Zurücktreten der Prismenzone ausgezeichnet sind, während ein dritter Krystall hemimorph entwickelt ist.

Nach Th. Engelmann (3) enthält der grüne *Turmalin* vom Campo longo (4):

| Fl   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MnO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O |
|------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|------|------|------|-------------------|------------------|------------------|
| 0,60 | 39,36            | 38,33                          | 9,40 <sup>1)</sup>            | 4,51 | 1,12 | 1,02 | 2,43              | 0,88             | 2,41.            |

Summe = 99,46. — Spec. Gew. undurchsichtiger Krystalle vom Campo longo = 2,802; durchsichtiger Krystalle ebendaher = 2,969; vom Binnenthal 2,925.

1) Indirect bestimmt. — Lithium war nicht vorhanden.

L. Bombicci (5) beschreibt *Datolithkrystalle* aus dem Prehnit führenden Gabbro vom Fosso della Castellina, nördlich von Lizzo bei Porretta.

G. A. König (6) schildert eine Association rother, grüner und gelber Mineralspecies in bröckeligem grauem Quarze, der einen Gang im glimmerschieferähnlichen Gneise von Leiperville am Crum Creek, Delaware County, Pennsylvania, bildet. Es sind Haufwerke loser Krystalle oder derber Stücke von dunkel-rosenrothem bis schwachröthlichem *Zoisit*, grünem und gelbem Grossular (7), auf und in welchen grüne Zeolithe (Heulandit und Leidyit) (7) vorkommen. Die Analyse des *Zoisits* ergab die folgenden Werthe und entspricht, wenn man annimmt, daß der Wassergehalt von innig beigemengten Zeolithen herrührt, der Formel  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ :

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 504. — (2) Zeitschr. Kryst. 2, 80; im Ausz. Jahrb. Min. 1879, 606. — (3) Zeitschr. Kryst. 2, 312. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1231. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 505. — (6) Zeitschr. Kryst. 2, 302. — (7) Siehe daselbst.

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MnO  | CaO   | MgO  | Summe               | Spec. Gew. |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------|------|---------------------|------------|
| 40,70            | 33,80                          | 2,40                           | 0,70 | 0,43 | 19,70 | 0,15 | 99,78 <sup>1)</sup> | 3,642.     |

<sup>1)</sup> Einschließlich 2,40 Proc. Glühverlust.

H. Bücking (1) liefert eine umfassende krystallographische Monographie des *Epidot*, indem Er nach einzelnen (im Ganzen 18) Fundorten die Flächen beschreibt und sie sodann tabellarisch zusammenstellt. Den bislang bekannten 73 Formen fügt Er 147 neue bei.

J. R. Santos (2) untersuchte die Verwitterungsrinde des *Allanits* von Amherst County, Virginia, die eine innere ziegelrothe Lage (B) und eine äußere, fast weisse (C) unterscheiden läßt. Des Vergleichs wegen reproduciren wir unter A die von Cabell (3) ausgeführte Analyse des frischen Allanits von demselben Fundorte:

|   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | CaO              | LaO    | DiO | YO   | BeO  |
|---|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------------------|--------|-----|------|------|
| A | 31,23            | 16,45                          | 3,49                           | 13,67 | 11,24            | 9,90   |     | 1,65 | 0,24 |
| B | 8,05             | 16,83                          | 37,14                          | —     | 7,13             | Spur   |     | —    | 0,94 |
| C | 21,87            | 20,66                          | 12,24                          | —     | 21,90            | Spur   |     | —    | 1,95 |
|   |                  |                                | CaO                            | MgO   | H <sub>2</sub> O | Summe  |     |      |      |
|   |                  | A                              | 8,69                           | 0,22  | 2,28             | 99,06  |     |      |      |
|   |                  | B                              | —                              | —     | 29,55            | 99,64  |     |      |      |
|   |                  | C                              | —                              | —     | 21,87            | 99,49. |     |      |      |

Ueber finnländischen *Orthit* vgl. unter „Titanit.“

E. Schuhmacher (4) analysirte *Vesuvian* vom Rummelsberg bei Deutsch-Tschammendorf südlich von Strehlen, Schlesien. Das Mineral bildet Streifen in einem an Diopsid, Titanit und Quarz reichen Kalkstein und enthält mikroskopisch beigemengt Kalkspath und Diopsid, ist aber frei von Titanit, weshalb der Titangehalt als isomorphe Vertretung des Siliciums aufzufassen ist.

| SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO   | MgO  | H <sub>2</sub> O |
|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|------|------------------|
| 37,80            | 1,77             | 16,28                          | 1,56                           | 0,94                           | 3,51 | 34,76 | 2,42 | 2,29             |
| Summe = 100,93.  |                  |                                |                                |                                |      |       |      |                  |

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 321; Nachträge und Correcturen 2, 523; im Ann. Jahrb. Min. 1878, 964. — (2) Chem. News 22, 95. — (3) Vgl. JB. f. 1874, 1257. — (4) Jahrb. Min. 1878, 817.

Nach Th. Hjortdahl (1) ist der *Olivin* des Anorthitolivinfelses (2) von Skurruvuselo, Grong, zusammengesetzt aus 38,30 Proc.  $\text{SiO}_2$ , 24,92 Proc.  $\text{FeO}$  und 38,29 Proc.  $\text{MgO}$  (Summe = 100,61).

S. R. Paikull (3) führt für einen stark magnesiumhaltigen, hellroth gefärbten *Tephroit* den Namen *Pikrotephroit* ein. Das Mineral, das von Langban, Wermland, stammt, enthält:

| $\text{SiO}_2$ | $\text{MnO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{X}^1)$ | Summe |
|----------------|--------------|--------------|--------------|---------------|-------|
| 88,70          | 51,19        | 0,95         | 12,17        | 0,44          | 98,45 |

<sup>1)</sup> Glühverlust.

C. A. Burghardt (4) fand *Dioplas* in sehr kleinen Krystallen in Höhlungen eines Kieselkupfers aus Peru.

Nach G. vom Rath (5) zeigen *Granat*krystalle von Pfisch neben  $\infty\text{O}$ ,  $\text{O}$  und  $\infty\text{O}\infty$  eine Reihe sonstiger Flächen, die sich nur auf Symbole mit sehr complicirten Parameterverhältnissen, und selbst auf diese bloß annähernd, zurückführen lassen, z. B.  $10/7 \text{ O } 12/11$ ,  $25/5 \text{ O } 25/25$ ,  $25/5 \text{ O } 5/2$  u. s. w. Auf diesen anomalen Flächen stellen sich häufig, auf den normalen seltener, Streifen und feine Furchen ohne bestimmte krystallonomische Lage ein. Nach Descloizeaux (6) sind es doppelbrechende Lamellen, durch welche die Granatsubstanz durchsetzt wird. — Ch. Knapp (7) fand Granaten vom Cap der guten Hoffnung, die in 0,2 bis 0,3 g schweren unregelmäßigen Körnern, nur selten von einzelnen Krystallstücken begrenzt, vorkommen, zusammengesetzt aus:

| $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}$ | $\text{MnO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{CaO}$ | Summe |
|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 39,06          | 21,02                   | 2,69                    | 18,70        | 0,58         | 12,09        | 5,02         | 99,16 |

Spec. Gew. = 3,86.

G. A. König (8) beschreibt zwei *Grossular*varietäten von Leiperville am Crum Creek, Delaware County, Pennsylvanien (9).

(1) Im Auss. Zeitschr. Kryst. 2, 305. — (2) Vgl. diesen JB. unter „Anorthit“. — (3) Im Auss. Zeitschr. Kryst. 2, 309; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 81; Jahrb. Min. 1878, 210. — (4) Chem. News 37, 228. — (5) Zeitschr. Kryst. 2, 173; Berl. Acad. Ber. 1878, 122; im Auss. Jahrb. Min. 1878, 581. — (6) Zeitschr. Kryst. 2, 15. — (7) Chem. News 38, 109. — (8) Zeitschr. Kryst. 2, 301. — (9) Die näheren Verhältnisse des Vorkommens vgl. unter „Zoisit“, diesen JB. S. 1237.

1. Bernstein gelb bis braungelb, meist dorb, bisweilen  $\text{CO}_2$ . — 2. Licht smaragdgrün bis farblos, dorb; analysirt von R. B. Chipman.

|    | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}$ | $\text{MnO}$ | $\text{CaO}$ | X <sup>1)</sup> | Summe  | Spec. Gew. |
|----|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------|--------|------------|
| 1. | 39,80          | 21,16                   | 8,14                    | 0,72         | 1,80         | 34,00        | —               | 100,62 | 3,637      |
| 2. | 39,08          | 23,26                   | 0,80                    | 0,86         | 7,60         | 28,50        | 0,82            | 100,42 | 3,238.     |

1) Glühverlust. — In Nr. 1. Spur von  $\text{MgO}$ .

Namentlich die erstgenannte Varietät entspricht sehr annähernd der Formel  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . — P. Klien (1) fand *Chromgranat* auf Prehnit von Jordansmühl, Schlesien.

Ueber finnischen *Skapolith* vgl. unter „Titanit.“

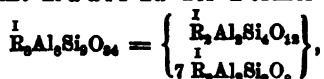
J. Hirschwald (2) und H. Baumhauer (3) setzen die Debatte über das Krystallsystem des *Leucit* (4) fort. — Ueber künstliche Darstellung des *Leucit* und *Nephelin* vgl. unter „Feldspathe.“

H. Rauff (5) liefert Analysen einiger Mineralien der Nephelingrouppe und bespricht den Zusammenhang der einzelnen Glieder derselben. Als Material für die *Nephelin*analysen dienten sorgsamst ausgewählte und mikroskopisch auf ihre Reinheit geprüfte Krystalle vom Vesuv und zwar für Nr. 1 und 2 aus den wesentlich von Nephelin, Sanidin und Glimmer gebildeten Auswürflingen, für Nr. 3 aus den metamorphosirten Kalken. Da diese Analysen übereinstimmend Kalkgehalt angaben, Rammeisberg (6) aber diesen als von Beimengungen herrührend bezeichnet, so wurden Nr. 4 und 5 mit noch einmal sorgsamst ausgewähltem Materiale angestellt, aber mit gleichem Erfolge eines constanten Kalkgehalts. Ueber den Glühverlust giebt folgende Versuchsreihe Aufschluss. Es verloren drei Proben in Proc. :

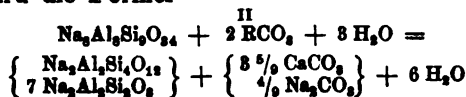
|                          | 1.   | 2.   | 3.    |
|--------------------------|------|------|-------|
| zwischen 100° und 300°   | 0,11 | 0,13 | 0,20  |
| „ 100° „ Weißgluth       | 0,33 | 0,35 | 0,48  |
| „ 300° „ Weißgluth       | 0,27 | 0,27 | 0,37  |
| „ Rothgluth u. Weißgluth | 0,14 | 0,12 | 0,23. |

(1) Jahrb. Min. 1878, 54. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] II, 85. — (3) Min. Petr. Mitth. [2] II, 287. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1814. — (5) Zeitschr. Kryst. 2, 445; im Auss. Jahrb. Min. 1878, 745. — (6) Vgl. JB. f. 1876, 1279.

Der Glühverlust muß wesentlich Wasser sein, da nur ein minimaler Chlorgehalt (0,018 bis 0,028 Proc.) nachgewiesen werden konnte. Reactionen auf Schwefelsäure wurden nur bei Eläolith, nicht bei Nephelin erhalten. Die Analysen Nr. 1 bis 3 beziehen sich auf geglühten Nephelin; das Wasser wird bei der Berechnung der Formel als basisches in Vertretung der Alkalien betrachtet. So kommt Rauff zu der Formel

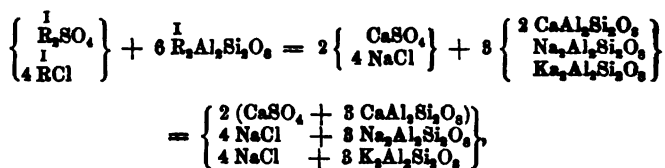


deren Werthe (Nr. 7) unter der Voraussetzung  $\text{Ca}(\text{Mg}) : \text{H}, \text{Ka}, \text{Na} = 1 : 10$ ;  $\text{H} : \text{Ka} = 1 : 6$  und  $\text{Ka} : \text{Na} = 1 : 5$  berechnet und mit dem Mittel aus sämtlichen fünf Analysen (Nr. 6) verglichen sind. Daß sich auch Rammelsberg's Analyse (Nr. 8) dieser Formel unterordnen läßt, zeigt ein Vergleich mit Nr. 9, worin  $\text{Ka} : \text{Na} = 1 : 5$  und  $\text{Ca} : \text{Ka}, \text{Na} = 1 : 60$  angenommen ist. — *Cancrinit* betrachtet der Verfasser nicht als ein bloßes Zersetzungsproduct des Nephelins, sondern hält das Carbonat für einen wesentlichen Bestandtheil und stützt Seine Ansicht außer auf die Analyse auf den mikroskopischen Befund, der zwar Eisenoxydblättchen (als Pigment), unbestimmbare Krystallnadeln u. s. w. als Einschlüsse ergibt, aber keinen Kalkspath. Zur Analyse dient Material von Miask, das für Nr. 10 und 11 mit Salzsäure, für Nr. 12 mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Fluorwasserstoff aufgeschlossen wurde. Der Gehalt an Chlor ist im Cancrinit eben so unbedeutend als im Nephelin. Der Glühverlust ( $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) stellte sich nach 34 Stunden bis  $400^\circ$  zu 2,347 Proc., nach 6 Stunden Rothgluth zu 7,207 Proc., im Ganzen zu 9,554 Proc. heraus. Drei weitere Versuche lieferten 10,129 Proc., 10,024 Proc. und 10,434 Proc. nach zwei Stunden Weißgluth. Der Wassergehalt wurde dann durch Subtraction des direct bestimmten Kohlensäuregehalts von dem Gesamtglühverlust bestimmt. Nach den Resultaten der Analysen wird die Formel





aufgestellt, welche den Werthen unter Nr. 15 im Vergleich zu den Mittelwerthen (Nr. 14) der Analysen entspricht. — Zum Theil farblose, zum Theil weingelbe Krystalle in einem Auswürflinge des Monte Somma, zuerst für Davyn gehalten, stellten sich als *Mikrosommit* (1) heraus. Die Analysen Nr. 15 bis 17 betreffen die wasserhelle, Nr. 18 die weingelbe Varietät und zeigen die Identität beider. Auch hier ist das Carbonat ebenso wie das Sulfat integrierender Bestandtheil, ferner auch noch eine Schwefelverbindung, die letztere aber in minimaler Menge, da die Bestimmung des entwickelten Schwefelwasserstoffs durch Titriren mit Jod nur 0,06 bis 0,09  $\text{H}_2\text{S}$ , 0,05 bis 0,08 S entsprechend, ergab. Bei Berechnung der Formel wird die Möglichkeit einer Vertretung zwischen Silicium und Kohlenstoff, beziehungsweise zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CO}_2$ , angenommen, wobei weitaus einfachere Zahlen resultiren, als durch getrennte Berechnung des Carbonats. Hiernach ist die Formel :



welche unter Voraussetzung des Verhältnisses  $\text{C} : \text{Si} = 1 : 20$  die Werthe Nr. 20, verglichen mit dem Mittel der Analysen Nr. 19 ergibt. — Der *Davyn* endlich scheint, so weit die vorhandenen Untersuchungen erkennen lassen, in einem ähnlichen Verhältnisse zum Mikrosommit zu stehen, wie der Cancrinit zum Nephelin. — H. Rauff schließt mit folgender Uebersicht der Glieder der Nephelengruppe :

(1) Vgl. JB. f. 1876, 1256; f. 1878, 1182; f. 1872, 1147.

*Nephelingrouppe :*A.) Quadratisch : *Leucit*,  $K_2Al_2Si_4O_{12}$ .B.) Hexagonal : *Nephelin* (*Elbolith*),  $\left\{ \begin{array}{c} I \\ R_2Al_2Si_4O_{12} \\ I \\ 7 R_2Al_2Si_4O_8 \end{array} \right\}$ .*Mikrosommit*,  $\left\{ \begin{array}{c} 2 (CaSO_4 + 3 CaAl_2Si_2O_8) \\ 4 NaCl + 3 Na_2Al_2Si_2O_8 \\ 4 NaCl + 3 K_2Al_2Si_2O_8 \end{array} \right\}$ .*Cancrinit* (*Davyn*),  $\left\{ \begin{array}{c} I \\ R_2Al_2Si_4O_{12} \\ I \\ 7 (R_2Al_2Si_4O_8) \end{array} \right\} + 4 \overset{II}{HCO_3} + 6 H_2O$ .C.) Regulär : *Sodalith*,  $2 NaCl + 3 Na_2Al_2Si_2O_8$ .*Hauyn* und *Nosean*,  $\left\{ \begin{array}{c} x (CaSO_4 + 2 CaAl_2Si_2O_8) \\ y (Na_2SO_4 + 2 Na_2Al_2Si_2O_8) \\ z (NaCl + 2 Na_2Al_2Si_2O_8) \end{array} \right\}$ .I. *Nephelin*; 1 bis 5. Analysen; 6. Mittelwerthe; 7. Formel;  
8. Rammelsberg's Analyse; 9. Formel.II. *Cancrinit*; 10 bis 12. Analysen; 13. Mittelwerthe; 14. Formel. — Spec. Gew. = 2,450.III. *Mikrosommit*; 15 bis 18. Analysen; 19. Mittelwerthe; 20. Formel. — Spec. Gew. = 2,443 bis 2,444.

|         | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO            | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Cl   | SO <sub>3</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | Summe  | O <sup>1)</sup> | X <sup>2)</sup> |
|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|----------------|-------------------|------------------|------|-----------------|-----------------|------------------|--------|-----------------|-----------------|
| I. 1.   | 43,91            | 38,56                          | —                              | 1,68  | 0,28           | 16,68             | 4,98             | —    | —               | —               | —                | 99,79  | —               | —               |
| 2.      | 44,41            | 38,47                          | —                              | 1,76  | 0,14           | 16,19             | 4,54             | —    | —               | —               | —                | 100,51 | —               | —               |
| 3.      | 48,79            | 32,80                          | —                              | 1,82  | 0,20           | 16,28             | 4,82             | —    | —               | —               | —                | 99,16  | —               | —               |
| 4.      | 44,16            | 38,31                          | —                              | 1,77  | nicht bestimmt | —                 | —                | —    | —               | —               | 0,12             | —      | —               | —               |
| 5.      | 44,28            | 38,88                          | —                              | 1,42  | —              | —                 | —                | —    | —               | —               | 0,14             | —      | —               | —               |
| 6.      | 44,08            | 38,28                          | —                              | 1,85  | —              | 16,00             | 4,76             | —    | —               | —               | 0,15             | 100,12 | —               | —               |
| 7.      | 44,60            | 38,90                          | —                              | 1,68  | —              | 15,10             | 4,58             | —    | —               | —               | 0,14             | 100    | —               | —               |
| 8.      | 44,98            | 34,49                          | —                              | 0,48  | —              | 15,60             | 4,65             | —    | —               | —               | —                | 100,15 | —               | —               |
| 9.      | 44,80            | 38,67                          | —                              | 0,80  | —              | 16,67             | 5,06             | —    | —               | —               | —                | 100    | —               | —               |
| II 10.  | 37,40            | 28,08                          | 0,37                           | 7,09  | —              | 17,96             | 0,16             | —    | —               | 6,20            | 3,99             | 101,25 | —               | —               |
| 11.     | 27,16            | 28,82                          | 0,51                           | 6,82  | —              | 17,54             | 0,38             | —    | —               | 6,12            | 4,07             | 100,77 | —               | —               |
| 12      | n. best.         | 29,81                          | —                              | 7,61  | —              | 17,06             | —                | —    | —               | n. bestimmt     | —                | —      | —               | —               |
| 13.     | 37,28            | 28,64                          | —                              | 6,95  | —              | 17,89             | —                | —    | —               | 6,16            | 4,03             | 100,95 | —               | —               |
| 14.     | 37,15            | 28,38                          | —                              | 6,85  | —              | 18,01             | —                | —    | —               | 6,05            | 3,71             | 100    | —               | —               |
| III 15. | 32,88            | 28,64                          | —                              | 10,55 | —              | 10,74             | 6,44             | 7,14 | 4,03            | 1,68            | —                | 101,55 | 1,61            | 99,94           |
| 16.     | 32,80            | 28,29                          | —                              | 10,98 | —              | n i c h t         | b e s t i m m t  | —    | —               | —               | —                | —      | —               | —               |
| 17.     | 31,94            | 28,18                          | —                              | 10,23 | —              | 11,85             | 7,84             | 7,04 | 3,69            | 1,47            | —                | 102,34 | 1,59            | 100,65          |
| 18.     | 32,28            | 28,98                          | Spur                           | 10,86 | —              | 11,01             | 7,11             | 6,25 | 4,11            | 1,26            | —                | 102,01 | 1,56            | 100,48          |
| 19.     | 32,21            | 28,52                          | —                              | 10,53 | —              | 11,20             | 7,13             | 7,04 | 3,94            | 1,42            | —                | 101,99 | 1,59            | 100,40          |
| 20.     | 32,68            | 29,33                          | —                              | 10,67 | —              | 10,84             | 6,72             | 6,77 | 3,81            | 1,20            | —                | 101,53 | 1,53            | 100.            |

1) Dem Chlorgehalt Äquivalente Menge Wasserstoff. — 2) Corrigierte Summe nach Abzug der dem Chlorgehalt Äquivalenten Menge Wasserstoff.

G. Tschermak (1) publicirt einen ersten Theil umfassender Studien über die Mineralien der *Glimmergruppe*. Der Arbeit soll erst im folgenden JB., im Zusammenhang mit der Fortsetzung Erwähnung geschehen.

C. Rammelsberg (2) bezeichnet die von F. Berwerth (3) angewandte Methode, das Lithium durch phosphors. Natrium zu fällen, als mit Fehlerquellen behaftet, weil das Phosphat natriumhaltig resultire und die Lithiumbestimmung deshalb zu hoch ausfalle. Er wiederholte deshalb die Alkalienbestimmung in den von Berwerth analysirten *Lithiumglimmer*, wobei das Kalium durch Platinchlorid ausgefällt, Lithium- von Natriumchlorid durch Aetheralkohol getrennt und endlich der Chlorgehalt des Chlorlithiums in Lösung bestimmt wurden. Die neu gewonnenen Zahlen benutzt Er zu einer Correctur Seiner früheren Analysen, die wir mit diesen Veränderungen im Folgenden reproduciren :

1. Rosena. — 2. Paris, Maine. — 3. Juschakowa bei Mursinsk am Ural. — 4. Zinnwald.

|    | Fl   | Cl   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SiO <sub>2</sub>    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO              | Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|----|------|------|-------------------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|
| 1. | 7,12 | —    | 0,16                          | 51,70               | 26,76                          | 1,29                           | —                | —                              |
| 2. | 5,60 | —    | —                             | 50,89 <sup>1)</sup> | 28,43                          | —                              | —                | Spur                           |
| 3. | 8,71 | 1,16 | —                             | 50,26               | 21,47                          | —                              | —                | 5,86                           |
| 4. | 7,62 | —    | —                             | 46,44               | 21,84                          | 1,27                           | 10,19            | —                              |
|    | MnO  | CaO  | MgO                           | K <sub>2</sub> O    | Na <sub>2</sub> O              | Li <sub>2</sub> O              | H <sub>2</sub> O | Summe                          |
| 1. | —    | 0,40 | 0,24                          | 10,29               | 1,10                           | 3,75                           | 0,80             | 108,11                         |
| 2. | Spur | —    | Spur                          | 10,89               | 0,75                           | 4,04                           | 1,12             | 101,82                         |
| 3. | —    | —    | „                             | 11,08               | 0,54                           | 4,88                           | 0,66             | 104,12                         |
| 4. | 1,57 | —    | 0,18                          | 10,58               | 0,54                           | 3,36                           | 1,04             | 104,68.                        |

<sup>1)</sup> Aus Berwerth's Analyse entnommen.

Hieraus berechnen sich die Verhältnisse :

|    | I    | VI                |      |      |
|----|------|-------------------|------|------|
|    | R    | (R <sub>2</sub> ) | Si   | Fl   |
| 1. | 2,0  | 1                 | 3,2  | 1,5  |
| 2. | 1,9  | 1                 | 3,0  | 1,07 |
| 3. | 2,36 | 1                 | 3,41 | 2,0  |
| 4. | 3,6  | 1                 | 3,5  | 1,8  |

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 14. — (2) Berl. Acad. Ber. 1878, 616; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 649; Jahrb. Min. 1879, 399. — (3) Vgl. JB. f. 1877, 1816.

und (da die Glimmer als wasserfrei betrachtet werden) die Formeln

$$1. = \left\{ \begin{array}{c} 12 R_2 Al_2 Si_2 O_{10} \\ R_2 Al_2 Si_2 Fl_{10} \end{array} \right\},$$

wobei Mg zum Al gerechnet, (K, Na) : Li = 1 : 1 und Na : K = 1 : 6 angenommen wird;

$$2. = \left\{ \begin{array}{c} 18 R_2 Al_2 Si_2 O_{10} \\ R_2 Al_2 Si_2 Fl_{10} \end{array} \right\},$$

worin Na : K = 1 : 9, während die übrigen Verhältnisse wie in Nr. 1;

$$3. = \left\{ \begin{array}{c} 10 R_2 (R_2)_2 Si_2 O_{10} \\ R_2 (R_2)_2 Si_2 Fl_{10} \end{array} \right\},$$

worin Mn : Al = 1 : 6; (K, Na) : Li = 3 : 4; Na : K = 1 : 15 und Cl : Fl = 1 : 15;

$$4. = \left\{ \begin{array}{c} 12 R_2 Fe_2 (Al_2)_2 Si_2 O_{10} \\ R_2 Fe_2 (Al_2)_2 Si_2 Fl_{10} \end{array} \right\}.$$

worin (Fe<sub>2</sub>) zu (Al<sub>2</sub>), Mn zu Fe gerechnet ist und (K, Na) : Li = 1 : 1; Na : K = 1 : 6 angenommen wird. — Ueber sinnhaltige Lithiumglimmer vgl. Geologie (Gangbildungen).

C. W. Gumbel (1) identificirt auf Grund der folgenden Analyse den wachsgelben glimmerartigen Bestandtheil der von Theobald Casannaschiefer genannten gneissähnlichen Gesteine mit *Sericit*. Die analysirte Probe stammt aus dem Val Taors bei Bergtün.

| SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | CaO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O | Summe   |
|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|------------------|---------|
| 50,87            | 0,80             | 26,80                          | 5,40                           | 0,95 | 0,76 | 7,67             | 3,80              | 4,25             | 100,82. |

F. J. Wiik (2) giebt eine kurze Notiz über die optische Beschaffenheit des *Phlogopite* von Pargas, wonach die in dem brachydiagonalen Querschnitte liegenden Achsen einen Winkel von 10 bis 30° bilden.

W. C. Brögger (3) fand bei wiederholten Messungen das von G. A. König und H. Bücking (4) als monoklin be-

(1) Jahrb. Min. 1878, 383. — (2) Zeitschr. Kryst. 3, 497. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 278. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1817 u. 1818.

stimmtes Krystallsystem des norwegischen *Astrophyllit* triklinisch mit den Elementen :

$$a : b : c = 0,2268 : 1 : 0,2908 ;$$

$$bc = 86^{\circ}7'57'' ; ac = 90^{\circ}26'40'' ; ab = 89^{\circ}44'24''.$$

Von den Glimmern ist der *Astrophyllit* nach Brögger zu trennen, da er andere Formen, anderen optischen (positiven) Charakter und andere Absorptionsverhältnisse zeigt, auch die durch die Spaltbarkeit erzeugten Blättchen bei weitem geringere Elasticität besitzen, als die der Glimmer. Das Mineral findet sich, in Leukophan, Feldspath, Glimmer und mehreren anderen Mineralien eingewachsen auf Gängen der Augitsyenite der Insel Loven und anderer Orte des Gebiets zwischen Langesundsfjord und Christianiafjord.

N. v. Kokscharow's (1) Arbeit über *Waluewit* (2) wird reproducirt; dabei unterliegen aber die Formen der Deutung als monokline, was durch optische Untersuchung von Seiten H. Bücking's bestätigt wird.

Nach C. Klement (3) enthält der schwarzgrüne *Chlorit* aus dem Zillerthale :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | MgO   | H <sub>2</sub> O | Summe  | Spec. Gew. |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------------------|--------|------------|
| 25,84            | 19,58                          | 4,42                           | 25,99 | 13,57 | 11,84            | 100,74 | 2,97.      |

Hervorgehoben wird, daß dieser Chlorit im Gegensatz zu anderen sehr schnell und vollständig durch Flußsäure und Schwefelsäure aufgeschlossen wurde.

G. A. König (4) nennt *Protovermiculit* eine graugrüne, oberflächlich gelbe oder broncefarbene glimmerähnliche Substanz von Magnet Cove, Arkansas, und bezieht sie auf die Formel  $\overset{II}{R}_2(\overset{VI}{R}_2)Si_2O_{12} + H_2O$ . Hiernach würde sich das neue Mineral nur durch einen geringeren Wassergehalt von Cooke's Culsageeit (5) mit  $3H_2O$  unterscheiden. Ferner analysirte Er den *Jefferisit* (6) von West Chester wiederholt und erhielt Werthe,

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 51. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1817, wo aber das Mineral fälschlich Wiluewit genannt wurde. — (3) Min. Petr. Mitth. [2] 11, 365. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 107. — (5) Vgl. JB. f. 1874, 1266. — (6) Vgl. JB. f. 1878, 1158; f. 1866, 916.

welche auf die Formel  $\overset{\text{II}}{\text{R}}_5(\overset{\text{VI}}{\text{R}}_2)_2\text{Si}_5\text{O}_{21} + 6\text{H}_2\text{O}$  hinweisen. Cooke hatte dem Mineral die Formel  $\overset{\text{II}}{\text{R}}_4(\overset{\text{VI}}{\text{R}}_2)_2\text{Si}_5\text{O}_{20} + 6\text{H}_2\text{O}$  gegeben.

1. *Protovermiculit*. — 2. *Jeffersit*.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MgO   | H <sub>2</sub> O <sup>1)</sup> | H <sub>2</sub> O <sup>2)</sup> | Summe  | Spec. Gew. |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------|------------|
| 1. | 88,28            | 14,88                          | 6,86                           | 0,57 | 21,52 | 8,86                           | 20,54                          | 100,51 | 2,269      |
| 2. | 88,03            | 17,38                          | 7,41                           | 1,44 | 20,16 | 10,10                          | 10,80                          | 100,32 | —          |

1) Chemisch gebunden. — 2) Hygroskopisch, über Schwefelsäure abscheidbar.

F. J. Wiik (1) belegt ein dem Delessit verwandtes Mineral aus dem Eurakirchspiele im südöstlichen Finnland mit dem Namen *Euralit* (richtiger: *Euralith*. F. N.). Die Analyse der dunkelgrünen mikrokristallinen Masse, welche Klüfte eines olivinhaltigen Diabases (2) ausfüllt, ergab:

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | MgO   | CaO  | H <sub>2</sub> O | Summe | Spec. Gew. |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|------------------|-------|------------|
| 88,68            | 12,15                          | 6,80                           | 15,66 | 17,92 | 1,84 | 11,49            | 99,04 | 2,62.      |

Nach S. R. Paikull (3) besitzt ein in Pseudomorphosen vorkommender, braun gefärbter *Serpentin* von Långban, Wernland, folgende Zusammensetzung:

| SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MnO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO   | H <sub>2</sub> O |
|------------------|--------------------------------|------|------|--------------------------------|------|-------|------------------|
| 42,40            | 7,51                           | 1,84 | 7,77 | 0,90                           | 2,80 | 24,60 | 10,00.           |

Außerdem: 0,80 PbO (fraglich); 0,04 K<sub>2</sub>O; 0,47 Na<sub>2</sub>O und eine Spur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; Summe = 98,68; spec. Gew. = 2,437.

Es würde dies der Formel  $\text{R}_4\text{Si}_5\text{O}_{10} + 10\text{H}_2\text{O}$  entsprechen. — Calderon (4) untersuchte spanische Ophite mikroskopisch.

G. A. König (5) fand *Enstatit* als Begleiter des Korunds, Spinells und Chlorits von Georgia. Wegen einer scheinbar der schiefen Endfläche parallel gehenden Spaltungsfläche ist König geneigt, das Mineral für monoklin zu halten. Die Analyse ergab:

| SiO <sub>2</sub> | MgO   | FeO  | MnO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O | Summe  | Spec. Gew. |
|------------------|-------|------|------|--------------------------------|------------------|--------|------------|
| 57,70            | 35,82 | 4,96 | 0,20 | 0,91                           | 0,78             | 100,37 | 3,285.     |

P. Trippke (6) beschreibt zwillingsartige Verwachsungen

(1) Zeitschr. Kryst. **2**, 495. — (2) Vgl. diesen JB. unter „Augit“. — (3) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **2**, 309; Jahrb. Min. 1878, 210. — (4) N. Arch. ph. nat. **64**, 358. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. **2**, 106. — (6) Jahrb. Min. 1878, 678; Zeitschr. geol. Ges. **30**, 165; im Ausz. Zeitschr. Kryst. **2**, 98.

zwischen *Enstatit* und *Diallag* aus den Olivinknollen des Basaltes vom Grödzberg bei Goldberg, Schlesien.

F. Pisani (1) fand einen *Hypersthen*, vermuthlich von Arvieu, Departement Aveyron, zusammengesetzt aus :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | MgO   | X <sup>1)</sup> | Summe | Spec. Gew. |
|------------------|--------------------------------|-------|-------|-----------------|-------|------------|
| 51,00            | 5,65                           | 13,60 | 28,20 | 0,20            | 98,66 | 3,33.      |

<sup>1)</sup> Glühverlust.

Die optische Untersuchung des Minerals, welches neben Labrador (2) vorwaltender Bestandtheil eines Hypersthenits ist, ergab starken Dichroismus, eine negative Bisetrix, den Achsenwinkel = 96°,  $\rho > v$ .

F. J. Wiik (3) publicirt Analysen finnischer Augite und Hornblendens.

1. *Malakolith*, farblos oder schwach gefärbt, in Kalkstein; Wampula; analysirt von Suchsdorff.

2. *Malakolith*, grün; Tavasthy; analysirt von Renqvist.

3. *Augit*, grün, in Orthoklas; Helsingfors; analysirt von H. Serenius.

4. u. 5. *Anthophyllit*, dunkelbraun mit blauer Farbenwandlung; 4. analysirt von O. Rosenius, 5. von K. Stadius.

6. *Anthophyllitähnliche Hornblende*, grünlichschwarz ohne Farbenwandlung; analysirt von A. Wasastjerna; 4. bis 6. von Stensvik bei Helsingfors.

7. *Hypersthen* (?), dunkelgrün, von Sandhamn, analysirt von F. J. Wiik.

8. *Augit* aus einem olivinhaltigen Diabas (4) aus dem Eurakirchspiele, südöstliches Finnland; analysirt von F. J. Wiik.

|    | SiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO   | FeO   | MnO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Summe  | Spec. Gew.        |
|----|------------------|-------|-------|-------|------|--------------------------------|--------|-------------------|
| 1. | 51,88            | 23,88 | 17,09 | 4,32  | 0,89 | 1,19                           | 99,25  | —                 |
| 2. | 52,80            | 19,08 | 18,31 | 5,52  | —    | 6,10                           | 101,81 | 3,045             |
| 3. | 51,47            | 17,51 | 11,98 | 15,06 | —    | 8,91                           | 99,98  | —                 |
| 4. | 51,74            | 1,79  | 16,45 | 20,35 | 0,41 | 8,55                           | 99,29  | } 3,022 bis 3,045 |
| 5. | 52,05            | 1,35  | 17,24 | 20,72 | 0,26 | 9,46                           | 101,08 |                   |
| 6. | 49,1             | 3,9   | 9,4   | 28,8  | —    | 7,9                            | 98,5   | —                 |
| 7. | 48,64            | 8,28  | 16,54 | 27,42 | —    | 4,28                           | 100,16 | —                 |
| 8. | 50,18            | 19,49 | 11,31 | 18,35 | —    | —                              | 99,33  | 3,24.             |

(1) Compt. rend. 66, 1419; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 434. — (2) Vgl. diesen JB. daselbst. — (3) Zeitschr. Kryst. 3, 498. — (4) Vgl. diesen JB. 8. 1248.



Nach G. vom Rath (1) krystallisirte eine Schlacke von der Hütte Oberschlema bei Schneeberg in Formen des Augit,  $\infty P(87^\circ)$ ,  $\infty P\infty$ ,  $\infty P\infty$ . Die Analyse ergab :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO   | MgO   | Summe  |
|------------------|--------------------------------|------|-------|-------|--------|
| 49,82            | 2,68                           | 8,88 | 20,92 | 16,70 | 98,45. |

Solche thonerdearme Augite sind als Schlacken selten.

L. Gruner (2) beschreibt einen Fall zufälliger Bildung künstlichen *Diopsids*. Man hatte behufs Auskleidung einer Bessemerbirne mit einer Phosphor bindenden Masse sehr basische Ziegel dargestellt und dieselben in einem von kieselreichem Materiale erbauten Ofen mehrtägig erhitzt. Im Ofen fand sich als Product der Wechselwirkung zwischen den säurereichen Ofenwandungen und den nächst der Wandung gelegenen Ziegeln ein Haufwerk von graulichweißen Krystallen vor, deren Winkel mit denen des Diopsids genau stimmten. Die Analyse ergab :

| SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | Summe |
|------------------|--------------------------------|------|------|-------|
| 52,6             | 0,8                            | 27,8 | 18,9 | 99,6. |

C. Dölter (3) setzt Seine (4) Untersuchungen der Mineralien der Augitgruppe fort und discutirt auch die neuen Analysen im Sinne der Tschermak'schen Hypothese.

1. *Diopsid*, Achmatowsk; lichtgrüne Krystalle. — 2. Lichter, 3. dunkelgrüner *Diopsid* vom Zillerthal; beide Varietäten oft an einem und demselben Krystalle entwickelt. — 4. *Diopsid* aus dem Staate New-York; körnig-stengelig, selten mit Krystallflächen. — 5. *Diopsid* von Arendal; große säulenförmige Krystalle. — 6. *Baikalit* vom Baikalsee; stengelige Massen mit einzelnen Krystallflächen; Mittel aus zwei Analysen. — 7. *Diopsid* von Nordmarken; große Krystalle. — 8. *Hedenbergit* von Tunaberg; schwarzgraue Krystalle, durch Quarz und schwarze Körner (vermuthlich Kobaltglanz) verunreinigt, jedoch nicht in dem Maße, daß die Resultate der Analyse beeinflusst werden könnten. — 9. *Pyroxen* von Arendal; dicksäulenförmige Krystalle, mit Kalkspat und Magnet Eisen verunreinigt; der erstere wurde mit Essigsäure entfernt, das letztere in der Berechnung dadurch paralytirt, daß man Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abzog; eine entsprechende Menge FeO wurde deshalb nicht gleichzeitig abgezogen, weil

(1) Im Auss. Zeitschr. Kryst. 3, 98. — (2) Compt. rend. 37, 937; im Auss. Zeitschr. Kryst. 3, 448. — (3) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 49; im Ann. Jahrb. Min. 1878, 657. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1828.

kleine rothbraune Flecken, die man für oxydirtes Oxydul nahm, etwa der eigentlich mit in Rechnung zu ziehenden Menge FeO zu entsprechen schienen. — Die geprüften Proben waren frei von Kalium und Fluor, dagegen etwas natriumhaltig, aber nur in unberechenbarer Menge.

|    | SiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO   | FeO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Summe               | Spec. Gew. |
|----|------------------|-------|-------|-------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|------------|
| 1. | 54,45            | 24,89 | 15,65 | 3,81  | 0,55                           | 0,99                           | 100,34              | 3,169      |
| 2. | 54,85            | 24,99 | 16,02 | 3,29  | 0,15                           | 0,25                           | 99,55               | —          |
| 3. | 54,78            | 24,69 | 16,38 | 3,09  | 0,89                           | 1,23                           | 100,50              | 3,192      |
| 4. | 52,79            | 24,91 | 16,09 | 5,02  | 0,62                           | 1,45                           | 100,88              | 3,201      |
| 5. | 53,28            | 24,29 | 15,63 | 4,50  | 1,08                           | 1,87                           | 100,15              | 3,242      |
| 6. | 53,95            | 25,14 | 16,40 | 3,49  | 0,97                           | 0,78                           | 100,73              | 3,242      |
| 7. | 50,91            | 22,98 | 7,21  | 17,84 | 0,76                           | 0,17                           | 99,58 <sup>1)</sup> | 3,311      |
| 8. | 47,62            | 21,53 | 2,76  | 26,29 | 0,10                           | 1,88                           | 100,18              | 3,492      |
| 9. | 45,50            | 22,25 | 8,45  | 15,59 | 0,60                           | 7,17                           | 99,56               | 3,291.     |

<sup>1)</sup> Einschließlich 0,21 Proc. MnO.

Die folgenden Zahlen geben die Verhältnisse der von Tschermak angenommenen Silicate im directen Anschlusse an die früher (1) publicirte Tabelle.

|         | MgCaSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | : | FeCaSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> | : | MgFe <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub> | : | MgAl <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub> |
|---------|------------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| in 1. = | 111                                | : | 16                                 | : | 1                                  | : | 8                                  |
| „ 2. =  | 90                                 | : | 1                                  | : | 0                                  | : | 0                                  |
| „ 3. =  | 71                                 | : | 8                                  | : | 1                                  | : | 2                                  |
| „ 4. =  | 98                                 | : | 18                                 | : | 1                                  | : | 4                                  |
| „ 5. =  | 54                                 | : | 9                                  | : | 1                                  | : | 2                                  |
| „ 6. =  | 81                                 | : | 10                                 | : | 1                                  | : | 2                                  |
| „ 7. =  | 27                                 | : | 38                                 | : | 1                                  | : | 0                                  |
| „ 8. =  | 2                                  | : | 19                                 | : | 0                                  | : | 1                                  |
| „ 9. =  | 2                                  | : | 3                                  | : | 0                                  | : | 1.                                 |

Derselbe (2) analysirte ferner, um auch die natriumhaltigen Augite in seinem Sinne zu discutiren, *Aegirin* von Brevig und *Akmit*. Von den Werthen der Analyse des ersteren (Nr. 1) ist zunächst, als mikroskopisch nachweisbarer Einschluss, Orthoklas (2,01 Proc. aus der gefundenen Kalimenge berechnet) abzuziehen; dann lässt sich das Mineral als eine isomorphe Mischung von 77,0 Proc. eines besonderen Aegirinsilicats,

(1) Vgl. JB. f. 1877, 1825. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] B, 372; im Ansa. Zeitschr. Kryst. 3, 91; Jahrb. Min. 1879, 157.

$\text{Na}_2(\text{Fe}_2^{\text{VI}})\text{Si}_4\text{O}_{12}$  (Nr. 3), 9,9 Proc. Diopsid,  $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ , 11,6 Proc. Hedenbergit  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$  und 1,5 Proc. eines analogen Mangansilicats,  $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ , betrachten. Zieht man nämlich die Werthe der letztgenannten Formeln von der Analyse ab, so resultiren, auf 100 umgerechnet, die Werthe unter Nr. 2, die denen der Formel  $\text{Na}_2(\text{Fe}_2^{\text{VI}})\text{Si}_4\text{O}_{12}$  entsprechen. Im Akmit, dessen Analyse die Werthe unter Nr. 4 ergab, läßt sich dasselbe charakteristische Natriumsilicat annehmen (89,0 Proc.), daneben 6,0 Proc.  $\text{Fe}_2(\text{Fe}_2)_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ , 3,7 Proc.  $\text{Fe}_2(\text{Al}_2)_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$  und 1,3 Proc.  $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ , letztere den in den Augiten vorausgesetzten Silicaten analoge Verbindungen. Reducirt man die Analyse auf das Aegirin-Akmit-Silicat, so erhält man die Werthe Nr. 5, welche sich von Nr. 3 nur durch höheren Gehalt an Kieselsäure unterscheiden, möglicherweise in Folge mikroskopisch nachweisbarer Quarzeinschlüsse.

1. Aegirin; a. und b. Analysen, c. Mittel. — 2. Reduction auf 100 nach Absug der isomorphen Beimengungen. — 3. Formel. — 4. Akmit. — 5. Reduction auf 100 nach Absug der isomorphen Beimengungen.

|     | $\text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{MnO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | Summe  |
|-----|----------------|-------------------------|--------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|-----------------------|--------|
| 1a. | 51,54          | 26,88                   | 8,24         | 0,58                    | 0,35         | 4,85         | 1,94         | 0,34                 | 11,02                 | 100,34 |
| b.  | 51,94          | 25,96                   | 8,72         | 0,36                    | 0,57         | 5,29         | 1,64         | 0,34                 | 11,02                 | 100,84 |
| c.  | 51,74          | 26,17                   | 8,48         | 0,47                    | 0,46         | 5,07         | 1,79         | 0,34                 | 11,02                 | 100,54 |
| 2.  | 51,54          | 34,10                   | —            | —                       | —            | —            | —            | —                    | 14,36                 | 100    |
| 3.  | 51,95          | 34,64                   | —            | —                       | —            | —            | —            | —                    | 13,41                 | 100    |
| 4.  | 51,85          | 32,11                   | 2,59         | 1,59                    | 0,37         | Spur         | —            | Spür                 | 11,39                 | 99,40  |
| 5.  | 54,72          | 32,45                   | —            | —                       | —            | —            | —            | —                    | 12,83                 | 100.   |

Spec. Gew. : Aegirin = 3,501; Akmit = 3,520.

F. Becke (1) fand Akmit im Eläolithsyenit (Ditroit) von Ditro, Siebenbürgen.

C. Dölter (2) untersuchte *Spodumen* von Neuem, namentlich um das Lithium nach der auch von Berwerth (3) ein-

(1) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 554. — (2) Min. Petr. Mitth. [3] 1, 517; im Auss. Zeitschr. Kryst. 3, 98; Jahrb. Min. 1879, 602. — (3) Rammelsberg's Kritik dieser Methode siehe unter Lithiumglimmer, diesen JB. 8. 1945; ferner vgl. JB. f. 1877, 1816.

gehaltenen Methode zu bestimmen. Im Spodumen von Norwich (Nr. 1) wird das Kalium beigemengtem Orthoklas (0,74 Proc.), MgO, CaO und FeO Hedenbergit, (1,46 Proc.) zugeschrieben und der kleine dann noch restirende Ueberschuß an CaO (0,10 Proc.) bei Berechnung der Formel vernachlässigt. In der Varietät von Brasilien (Nr. 3) kommen ebenfalls CaO und FeO als Hedenbergit (2,99 Proc.), nebst einem kleinen Ueberschuß (0,26 Proc.) FeO in Abzug. Als Formel wird  $\bar{R}_2Al_2Si_4O_{12}$  aufgestellt, welche für 93 Proc. Lithiumsilicat und 7 Proc. Natriumsilicat die Werthe unter Nr. 5 ergibt und den Zusammenhang, der zwischen Spodumen einerseits und Akmit und Aegirin andererseits in morphologischer Hinsicht besteht, auch chemisch (1) zum Ausdruck bringt.

1. Spodumen von Norwich, Analyse. — 2. Nach Abzug von Orthoklas und Hedenbergit auf 100 reducirt. — 3. Spodumen von Brasilien, Analyse. — 4. Nach Abzug von Hedenbergit auf 100 reducirt. — 5. Formel.

|            | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO    | CaO    | MgO  | Li <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Summe  |
|------------|------------------|--------------------------------|--------|--------|------|-------------------|-------------------|------------------|--------|
| 1 (gef.).  | 68,79            | 27,08                          | 0,89   | 0,78   | 0,21 | 7,04              | 1,10              | 0,12             | 100,41 |
| 2 (corr.). | 68,82            | 27,70                          | —      | (0,10) | —    | 7,25              | 1,18              | —                | 100    |
| 3 (gef.).  | 68,84            | 27,66                          | 1,15   | 0,69   | Spur | 7,09              | 0,98              | —                | 100,91 |
| 4 (corr.). | 68,25            | 28,24                          | (0,26) | —      | —    | 7,24              | 1,01              | —                | 100    |
| 5 (ber.).  | 64,01            | 27,42                          | —      | —      | —    | 7,50              | 1,07              | —                | 100.   |

In 3. Spur von Mn.

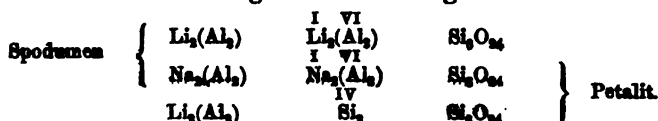
C. Rammelsberg (2) gewann aus einem Gemenge von Pollux (3) und *Petalit* genügendes Material, um auch den letzteren Körper zu analysiren. Obgleich hierbei das Verhältniß  $R : Al_2 : Si = 1,34 : 1 : 8,2$  resultirt, so glaubt Rammelsberg doch unter Annahme eines Alkaliverlustes durch beginnende Verwitterung dafür  $1,5 : 1 : 7,5$  substituiren und auch diesen *Petalit* der Formel  $\bar{R}_3(Al_2)_4Si_{20}O_{75} = 3\bar{R}_2Si_2O_5 + 4Al_2Si_4O_{15}$  unterordnen zu sollen.

(1) Vgl. Dölter's Formeln für Akmit und Aegirin diesen JB. S. 1251.  
 — (2) Berl. Acad. Ber. 1877, 18; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 8, 87; Ber. 1878, 194; Berg- und hüttenm. Zeit. 33, 282; Jahrb. Min. 1878, 651. —  
 (3) Vgl. diesen JB. unter "Zeolithe".

| SiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Li <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | X <sup>2)</sup> | Summe             | Spec. Gew. |
|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|-------------------|------------|
| 78,07                          | 17,55                          | 2,77              | 1,04              | 0,48             | 0,84            | 100 <sup>3)</sup> | 2,386.     |

1) Aus der Differenz bestimmt. — 2) Githverlust. — 3) Die Summierung ergibt 100,2 F. H.

C. Dölter (1) ist geneigt, unter der Voraussetzung, daß der Lithiumgehalt des Petalits durch die bislang angewandten Methoden (2) zu niedrig gefunden worden sei, dem Petalit in seinen lithiumreichsten Varietäten die Formel  $\text{Li}_2\text{Al}_3\text{Si}_{10}\text{O}_{34}$  zu geben, den Natriumgehalt aber und die Abweichungen im Siliciumgehalt auf isomorphe Beimengung eines siliciumärmeren Natrium-silicats von der Formel des Spodumens (3)  $\text{Na}_2\text{Al}_3\text{Si}_4\text{O}_{13}$  zurückführen zu müssen. Hierdurch würde die Isomorphie zwischen Spodumen und Petalit erklärt und könnte auch in den betreffenden Formeln durch folgende Anordnung einen Ausdruck finden:



G. Lebedew (4) corrigirt die sich widersprechenden Angaben über den Fundort des uralischen *Rhodonits* dahin, daß es nur eine ergiebige Grube giebt, aus der 1877 gegen 59000 kg an die Schleiferei in Catharinenburg abgeliefert wurden. Dieselbe liegt am rechten Aramilka-Ufer, 1,5 km vom Dorfe Malaja Sjedelnikowaja, 25 km südsüdöstlich von Catharinenburg. Der Rhodonit bildet hier einen 2,7 m mächtigen Gang in einem grauen Thonschiefer. Nur vorübergehend und wegen Unschönheit des Materials resultatlos wurden Versuchsbaue am linken Puschkaricha-Ufer, 49 km von Catharinenburg unternommen, wo das Mineral als Einsprengling und in Nestern in einem Granit durchsetzenden Quarzgänge vorkommt.

P. Groth (5) kommt in Seinem Referate über Bertrand's (6) Arbeit durch Controlmessungen an den Bertrand'schen Kry-

(1) Min. Petr. Mitth. [3] II, 529; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 95. — (2) Vgl. dagegen in diesem JB. S. 1245 die Kritik der von Berwarth, Dölter u. a. w. angewandten Methoden durch Bammelsberg. — (3) Vgl. dieses JB. S. 1252. — (4) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 501. — (5) Zeitschr. Kryst. 3, 199. — (6) Vgl. JB. f. 1877, 1827.

stallen und an solchen der Mineraliensammlung zu Christiania zur Annahme eines monoklinen Krystallsystems für *Leukophan* und berechnet aus den besten Messungen

$$a : b : c = 1,061 : 1 : 1,064; \alpha c = 90^{\circ}0'.$$

Ueber das Vorkommen theilt Er nach Brögger mit, daß sich Leukophan mit Algin, Eläolith, Magneteisen und Mosandrit auf feldspathreichen Gängen der Insel Loven im Langesundfjord in Norwegen vorfindet und vermuthlich nur die neuesten in den Handel gekommenen kleineren Krystalle von der benachbarten Insel Stockö stammen.

W. A. Rofs (1) publicirt Notizen über die Löthrohrreactionen der *Zeolithe* und einiger anderer Silicate. — M. Websky (2) behandelt die Färbungen der Zeolithe, namentlich die von organischen Stoffen herrührenden der Arten aus dem Granite von Gräben bei Striegau in Schlesien. Er betont, daß die verschiedenen Arten von Zeolithen dieses Fundorts sehr verschiedene Intensität der Färbung zeigen, also eine an der Species hängende Verschiedenheit der Receptionsfähigkeit gegenüber den färbenden Stoffen besitzen. Ordnet man die schlesischen Zeolithe nach der Gröfse derselben, so erhält man folgende absteigende Reihe: Chabasit, Desmin, Heulandit, Laumontit.

C. Rammelsberg (3) bestimmte ein als *Pollux* (oder wie der Analytiker ihn nennt: *Pollucit*) von S. Piero, Elba, bezeichnetes Stück nach dem spec. Gew. = 2,735 als Gemenge von Pollux und Petalit (4), fand aber einzelne Bruchstücke von höherem, das des Pollux erreichendem spec. Gew. = 2,868. Die Analyse (Nr. 1) ergab Werthe, welche auf die Formel  $\bar{R}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14} + \text{H}_2\text{O}$ , worin  $\bar{R} = (\text{Na}, \text{K}) : \text{Cs} = 3 : 7$ , hinweisen (Nr. 2).

|           | $\text{SiO}_2$      | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Ca}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | Summe |
|-----------|---------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-------|
| 1 (gef.). | 48,15 <sup>1)</sup> | 16,31                   | 2,48                  | 0,47                 | 30,00                 | 2,59                 | 100   |
| 2 (ber.). | 47,18               | 16,12                   | 2,92                  | —                    | 31,01                 | 2,82                 | 100.  |

1) Aus der Differenz bestimmt.

(1) Chem. News 33, 206 u. 236. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 75; Zeitschr. Kryst. 3, 517. — (3) Berl. Acad. Ber. 1878, 9; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 4, 87; Ber. 1878, 194; Berg- u. hüttenm. Zeit. 37, 232; Jahrb. Min. 1878, 651. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1258.

A. v. Könen (1) fand an *Phakolith*krystallen vom Stempel bei Marburg die Formen  $\frac{2}{3}P2$  und — 2 R. Zwei unvollständige Analysen ergaben :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | <u>Na<sub>2</sub>O</u> <u>K<sub>2</sub>O</u> |
|------------------|--------------------------------|------|----------------------------------------------|
| 47,27            | 22,67                          | 7,78 | 4,52                                         |
| —                | 24,92                          | 6,16 | 4,66                                         |

Kleine, stark zersetzte Krystalle auf wasserhellem Phillipsit aufhitzend wurden als *Faujasit* gedeutet.

P. v. Jeremejew (2) maßt *Heulandit*krystalle aus dem Turkestan. Dieselben kommen, meist durch mikroskopisch nachweisbaren Eisenglanz dunkel fleischroth gefärbt, seltener farblos, mit Quarz und Kalkspath im Melaphyr am Südschloß des Ak-Burchan-Gebirges im Wernenskoj-District des Gebietes Sjemipalatinsk vor und führen zu folgenden, von älteren Angaben fast gar nicht abweichenden Elementen :

$$a : b : c = 0,40294 : 1 : 0,85614; \alpha c = 88^{\circ}29'20''.$$

P. Trippke (3) bestätigt durch optische Untersuchung der Sirgwitter Krystalle A. Streng's (4) Deutung der *Phillipsit*formen als monoklin. — A. v. Lasaulx (5) faßt auch den *Desmin* als monoklin krystallisirend auf und kommt zu dem Resultate, daß „Harmotom, Phillipsit und Desmin nur eine wohl charakterisirte Gruppe“ bilden. Die Stellung, welche Er den Desminkrystallen giebt, wandeln das bisherige P zu  $\infty P$ ,  $\infty \bar{P} \infty$  zu OP,  $\infty \bar{P} \infty$  zu  $\infty P \infty$ , OP zu  $+ P \infty$ ,  $\infty P$  zu  $P \infty$  um und es berechnen sich die Achsenelemente zu folgenden Werthen, denen Streng's Angaben für Harmotom und Phillipsit sehr nahe kommen :

|            |                                                                   |
|------------|-------------------------------------------------------------------|
| Desmin     | $a : b : c = 0,76286 : 1 : 1,19895; \alpha c = 50^{\circ}49'9'';$ |
| Harmotom   | $a : b : c = 0,70815 : 1 : 1,281; \alpha c = 55^{\circ}10';$      |
| Phillipsit | $a : b : c = 0,70949 : 1 : 1,2663; \alpha c = 55^{\circ}87'.$     |

(1) Im Auss. Zeitschr. Kryst. 2, 97. — (2) Im Auss. Zeitschr. Kryst. 2, 504. — (3) Jahrb. Min. 1878, 681; vgl. hierzu v. Lasaulx's Bemerkung in Jahrb. Min. 1873, 880; Zeitschr. geol. Ges. 28, 178; im Auss. Zeitschr. Kryst. 2, 93. — (4) Vgl. JB. f. 1875, 1226. — (5) Zeitschr. Kryst. 2, 676; im Auss. Jahrb. Min. 1879, 82.

W. Fresenius (1) untersuchte, nachdem Er die monokline Natur des Phillipsits ebenfalls optisch bestätigt hatte und damit die Isomorphie mit Harmotom unter Annahme der von Streng (2) durchgeführten Stellung und Bezeichnung der Phillipsitformen, die verwandten Mineralien auch chemisch. Die unten reproducirten Analysen erweiterte Er durch Versuche über den Wassergehalt bei verschiedenen Temperaturen, fand aber, daß sich vorläufig die nachweisbare Gesetzmäßigkeit auf ein stetiges Sinken des Wassergehalts bei steigender Temperatur und ein stetiges Steigen des ersteren bei Abnahme der letzteren beschränkt. Die Discussion der eigenen und der früheren Analysen der betreffenden Stoffe führt nun Fresenius zu dem Schlusse, daß die Phillipsite sich einer und derselben Formel *nicht* unterordnen, daß sie sich aber als Mischlinge zweier Endglieder ausdrücken lassen, analog Tschermak's Feldspath-hypothese und Streng's (3) Ansichten über den Chabasit. Geht man zunächst von der wasserfreien Substanz aus, so ist  $RO : R_2O_3$  in allen Phillipsiten (und Desminen) constant und dieselben lassen sich auffassen als :



Der Wassergehalt steigt, wie beim Chabasit, mit zunehmendem Gehalt an Kieselsäure. Alle diese Verhältnisse lassen sich nun in Formeln bringen, die für die drei Gruppen : Feldspathe, Chabasite und Kreuzsteine (Phillipsit, Desmin, Harmotom) die größte Analogie besitzen, wenn man sich für die zwei erst genannten Gruppen den Streng'schen (4) Vorschlägen anschließt. Es sind dann die Mineralien der betreffenden Gruppen Mischlinge aus folgenden Endgliedern :

|             |                                   |                 |                                                      |       |
|-------------|-----------------------------------|-----------------|------------------------------------------------------|-------|
| Feldspathe  | <sup>II</sup><br>RAL <sub>2</sub> | Si <sub>2</sub> | Si <sub>4</sub> O <sub>16</sub>                      | } und |
| Kreuzsteine | <sup>I</sup><br>RAL <sub>2</sub>  | Si <sub>2</sub> | Si <sub>4</sub> O <sub>16</sub> + 6 H <sub>2</sub> O |       |
| Chabasite   | <sup>II</sup><br>RAL <sub>2</sub> | Si <sub>2</sub> | Si <sub>4</sub> O <sub>16</sub> + 8 H <sub>2</sub> O |       |

(1) Zeitschr. Kryst. 8, 42; im Auss. Jahrb. Min. 1879, 596. — (2) Vgl. JB. f. 1875, 1226. — (3) Vgl. JB. f. 1877, 1827. — (4) Vgl. JB. f. 1871, 1148; f. 1877, 1827.



|             |                                                                   |                                                                   |                                                |
|-------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Feldspathe  | $\begin{smallmatrix} \text{II} \\ \text{RAl}_2 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} \text{II} \\ \text{RAl}_2 \end{smallmatrix}$ | $\text{Si}_2\text{O}_5$                        |
| Kreuzsteine | $\begin{smallmatrix} \text{II} \\ \text{RAl}_2 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} \text{II} \\ \text{RAl}_2 \end{smallmatrix}$ | $\text{Si}_2\text{O}_5 + 6 \text{H}_2\text{O}$ |
| Chabasite   | $\begin{smallmatrix} \text{II} \\ \text{RAl}_2 \end{smallmatrix}$ | $\begin{smallmatrix} \text{II} \\ \text{RAl}_2 \end{smallmatrix}$ | $\text{Si}_2\text{O}_5 + 8 \text{H}_2\text{O}$ |

Endlich macht Fresenius darauf aufmerksam, daß wenigstens für einige, Chabasit und Phillipsit gemeinsame Fundorte sich ein Zusammenhang in der chemischen Zusammensetzung beider Mineralien nachweisen läßt: mit dem kieselsäureärmeren Chabasit ist auch ein ähnlich zusammengesetzter Phillipsit, mit kieselsäurereichem Chabasit ein gleicher Phillipsit paragenetisch verknüpft.

I. *Phillipsit* von Aci Castello, Sicilien; kugelige, nach außen krystallisierte Aggregate in Hohlräumen einer doleritischen Lava. Wegen einer geringen Kohlensäureentwicklung wurde das Material mit Essigsäure ausgezogen; 1. bis 3. auf lufttrockene Substanz, 4. bis 6. auf solche bei 100° getrocknet berechnet; 1., 2., 4. u. 5. Analysen, 3. u. 6. Mittelwerthe.

II. *Phillipsit* von Nidda, Hessen; krystallhart in den Hohlräumen eines Basaltmandelsteins; 7. bis 9. lufttrocken, 10. bis 12. bei 100° getrocknete Substanz; 9. u. 12. Mittelwerthe aus 7. u. 8., beziehungsweise 10. u. 11.

III. *Phillipsit* von Annerod bei Gießen; Krystalle aus Basaltmandelstein; 13. u. 14. lufttrockene, 15. u. 16. bei 100° getrocknete Substanz. Wegen der trotz gleichem Fundorte vorliegenden Differenzen wurden keine Mittelwerthe berechnet.

IV. *Phillipsit* von der Limburg, Kaiserstuhlgebirge; Krystalle auf einer aus Phillipsit und Kalkspath bestehenden Decke im Limburgit. Da sich der Kalkspath mechanisch nicht ganz entfernen ließ, so wurde im Essigsäureauszug Mg und Ca bestimmt und in Abszug gebracht. 17 u. 18. Analysen, 19. Mittel der lufttrockenen Substanz; 20. u. 21. Analysen, 22. Mittel des bei 100° getrockneten Materials.

V. *Harmotom* von Oberstein, auf Kalkspath und innig mit demselben verwachsen, so daß vor der Analyse das Material mit Essigsäure ausgewaschen werden mußte. 23. lufttrockene, 24. bei 100° getrocknete Substanz.

|          | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{BaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | Summe  |
|----------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|-----------------------|----------------------|--------|
| I. 1.    | 46.89          | 21.44                   | 0.31                    | 3.64         | —            | 0.08         | 2.66                 | 7.14                  | 18.38                | 104.34 |
| 2.       | n. best.       | 21.33                   | 0.10                    | 3.60         | —            | 0.07         | n. best.             | n. best.              | —                    | —      |
| 3.       | 46.89          | 21.36                   | 0.13                    | 3.63         | —            | 0.07         | 2.66                 | 7.14                  | 18.38                | 104.19 |
| 4.       | 48.67          | 22.25                   | 0.23                    | 3.77         | —            | 0.07         | 2.76                 | 7.47                  | 15.17                | 104.88 |
| 5.       | n. best.       | 22.14                   | 0.11                    | 3.78         | —            | 0.07         | n. best.             | n. best.              | —                    | —      |
| 6.       | 48.67          | 22.20                   | 0.18                    | 3.75         | —            | 0.07         | 2.76                 | 7.47                  | 15.17                | 104.35 |
| II. 7.   | 47.75          | 21.32                   | 0.20                    | 3.09         | —            | —            | 5.46                 | 0.64                  | 16.31                | 100.27 |
| 8.       | 47.55          | 21.19                   | 0.10                    | 3.01         | —            | —            | 5.36                 | 0.68                  | 16.31                | 98.65  |
| 9.       | 47.65          | 21.26                   | 0.15                    | 3.05         | —            | —            | 5.41                 | 0.64                  | 16.31                | 99.96  |
| 10.      | 48.80          | 21.79                   | 0.20                    | 3.27         | —            | —            | 5.58                 | 0.65                  | 14.98                | 100.27 |
| 11.      | 48.60          | 21.65                   | 0.10                    | 3.19         | —            | —            | 5.47                 | 0.65                  | 14.98                | 98.64  |
| 12.      | 48.70          | 21.72                   | 0.15                    | 3.28         | —            | —            | 5.52                 | 0.65                  | 14.98                | 98.95  |
| III. 13. | 51.72          | 18.95                   | 0.53                    | 5.19         | 1.24         | 0.11         | 4.41                 | 0.96                  | 16.99                | 100.20 |
| 14.      | 51.79          | 19.00                   | 0.34                    | 7.08         | 0.08         | 0.15         | 3.94                 | 0.52                  | 17.63                | 100.88 |
| 15.      | 54.00          | 19.88                   | 0.55                    | 5.43         | 1.40         | 0.12         | 4.68                 | 1.00                  | 13.15                | 100.11 |
| 16.      | 52.44          | 19.60                   | 0.24                    | 7.25         | 0.03         | 0.15         | 4.06                 | 0.53                  | 15.00                | 100.30 |
| IV. 17.  | 51.67          | 18.93                   | 0.19                    | 5.37         | 0.39         | 0.50         | 4.68                 | 0.95                  | 18.21                | 100.24 |
| 18.      | 51.69          | 18.00                   | 0.30                    | 5.86         | 0.39         | 0.10         | 4.71                 | 0.93                  | 18.21                | 98.69  |
| 19.      | 51.68          | 18.17                   | 0.24                    | 5.87         | 0.39         | 0.30         | 4.67                 | 0.94                  | 18.21                | 98.97  |
| 20.      | 52.93          | 19.14                   | 0.20                    | 5.61         | 0.41         | 0.52         | 4.84                 | 0.99                  | 14.62                | 100.26 |
| 21.      | 53.96          | 18.80                   | 0.31                    | 5.59         | 0.41         | 0.11         | 4.92                 | 0.97                  | 14.62                | 99.69  |
| 22.      | 53.94          | 18.97                   | 0.26                    | 5.60         | 0.41         | 0.31         | 4.88                 | 0.98                  | 14.62                | 99.97  |
| V. 23.   | 47.42          | 15.80                   | 0.09                    | Spur         | 18.98        | 0.13         | 0.48                 | 1.71                  | 15.14                | 98.75  |
| 24.      | 48.46          | 16.14                   | 0.09                    | Spur         | 19.89        | 0.14         | 0.50                 | 1.75                  | 13.89                | 99.76  |

Spec. Grav.: I. = 2.140 bei 19°; II. = 2.160 bei 20°; III. = 2.152 bei 21°; IV. = 2.150 bei 21°;  
V. = 2.402 bei 21°.

F. J. Wiik (1) fand an finnischen *Feldspathen* das von vom Rath (2) aufgestellte Gesetz über den Zusammenhang der chemischen Zusammensetzung und der Neigung der Zwillingskante zur Kante MP bestätigt. Der Ort der untersuchten Feldspathe in der Mischungsreihe wurde durch das spec. Gew. bestimmt. Im Folgenden sind stärkere Neigungen der Zwillingskante (Convergenz nach hinten) mit +, schwächere Neigung derselben gegen die genannte Kante (Convergenz nach vorn) mit — bezeichnet.

|                                              | Spec. Gew.  | Winkel         |
|----------------------------------------------|-------------|----------------|
| <i>Albit</i> von Somero                      | 2,622       | — 20°          |
| <i>Oligoklas</i> (grün) von Sillböle         | 2,648       | — 9° bis 7°    |
| <i>Oligoklas</i> (weiß) von Kimito           | 2,664       | — 5° bis 4°    |
| <i>Andesin</i> (roth) von Stansvik           | 2,670       | 0°             |
| <i>Labrador</i> (grün) von Lojo              | 2,699       | + 1° bis 3°    |
| <i>Anorthit</i> ( <i>Lepokith</i> ) von Lojo | 2,7 bis 2,8 | + 14° bis 15°. |

Ueber Analogieen zwischen *Feldspathen*, *Chabasit* und *Phillipsit* siehe unter Zeolithen (3).

F. Fouqué und M. Lévy (4) stellen kleine Krystalle von *Oligoklas*, *Labrador* und *Albit* dar, indem Sie natürliche Feldspathe oder Gemenge von Kieselerde, Thonerde, kohlena. Kalium, Natrium oder Calcium in einem Platintiegel 48 Stunden lang schmelzend erhalten und dann abkühlen lassen. Die scheinbar homogene und amorphe Masse zeigt unter dem Mikroskope je nach der angewandten Mengung die die betreffenden Feldspathe charakterisirenden Formen, meist mehrfache Zwillinge. Bei Gelegenheit dieser Versuche wird die Schmelzbarkeitsscala der Feldspathe, von dem am leichtesten schmelzenden beginnend, wie folgt festgestellt: Oligoklas, Labrador, Albit, Orthoklas, Mikroklin, Anorthit. Spätere Versuche lieferten Ihnen deutlich krystallisirte *Anorthite*, aber niemals deutlich entwickelten *Orthoklas*. Endlich erhielten Sie durch Schmelzung einer Masse von

(1) Zeitschr. Kryst. 3, 497. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 1286. — (3) Vgl. diesen JB. 8. 1257. — (4) Compt. rend. 87, 700 u. 779; vgl. JB. f. 1877, 1286; im Auss. Jahrb. Min. 1879, 408; Zeitschr. Kryst. 3, 441.

75 Proc. Labrador und 25 Proc. Augit, nachdem dieselbe 72 Stunden hindurch auf einer dem Schmelzpunkt nahen Temperatur erhalten worden war, ein Gemenge von krystallisirtem Augit, Labrador, Magneteisen und Glassubstanz, gewissen Aetnalaven selbst unter dem Mikroskope täuschend ähnlich. St. Meunier (1) glaubt aus diesen Experimenten Bestätigungen für Seine (2), ehemals von Lévy (3) angegriffenen Ansichten über die Entglasung entnehmen zu können, worauf F. Fouqué und M. Lévy (4) Ihm erwidern. Weitere (5), den früheren vollkommen analog angeordnete Experimente ergaben künstlichen *Nephelin* und *Leucit*. Beim Zusammenschmelzen von 10 Proc. Pyroxen und 90 Proc. Nephelin erhielt man ein Gemenge von Nephelin, Spinell, Melanit und farblosen Mikrolithen.

F. Heddle (6) lieferte eine große Anzahl von Analysen schottischer Feldspathe. Er ist kein Anhänger der Tschermak'schen Theorie, sondern erblickt in dem Umstande, daß die einzelnen Feldspathe an bestimmte Gesteine geknüpft sind, einen Beweis für die spezifische Selbstständigkeit derselben, einschließlichs des Andesins. Das spec. Gew. charakterisirt die einzelnen Species nur theilweise, indem zwar zwischen Orthoklas (2,503 bis 2,580) und Albit (2,607 bis 2,647) ein Sprung ist, die übrigen aber mehrfach in einander übergreifen, während allerdings im Mittel das spec. Gew. vom Albit an (2,618) durch Oligoklas u. s. w. hindurch bis zum Anorthit (2,870) steigt. Bei der chemischen Analyse wurde der Bestimmung der in Natrium-sesquicarbonat unlöslichen Kieselsäure besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

I. *Orthoklas* : 1. Lavendelblau, aus einem in Hornblendegneiß aufsetzenden Granitgang; Ben Capval, Harris. — 2. Blätterig, grau, aus dem Rock of Stromay, Südharris, einem Granitgang. — 3. Fleischroth, Granitgang in Glimmerschiefer; Glen Fernate, Perthshire. — 4. Fleischroth, Granitgang in Talk-

(1) Compt. rend. 33, 737; im Ausg. Zeitschr. Kryst. 3, 442; vgl. hierzu Seine Bemerkung in Compt. rend. 33, 864. — (2) Vgl. JB. f. 1876, 1292. — (3) A. a. O. — (4) Compt. rend. 33, 830; im Ausg. Zeitschr. Kryst. 3, 448. — (5) Compt. rend. 33, 961; im Ausg. Zeitschr. Kryst. 3, 444. — (6) Im Ausg. Zeitschr. Kryst. 3, 644.

schiefer; Vorgebirge Cowhythe Head bei Portsoy, Banffshire. — 5. Radschisch-  
roth, feldspathreicher Gang, nahe dem vorigen. — 6. Hellbraune Krystalle aus  
einem Porphyrgange am Don, Aberdeenshire. — 7. Fleischroth, aus einem an  
Mineralien reichen Gange im Granit bei Aberdeen. — 8. Blauschwarz, an  
Mineralien reicher Gang im Hornblendegranit; Lairg, Sutherland. — 9. Am-  
azonenstein aus einem an Mineralien reichen Gange im Hornblendegranit; Ben  
Laoghal, nördliches Sutherland; Prüfungen auf Cu, Cr, Ni und FeO blieben  
resultatlos. — 10. Milchweiß, Gemengtheile eines Syenits; Froster Hill bei  
Old Meldrum. — 11. Milchweiß, aus einem granitischen Lager im Gneis;  
Banchory. — 12. Lose weiße Krystalle, ebendaher. — 13. Blauschwarz, grob-  
körnig; 14. lavendelblau, beide aus granitischen Lagen im Gneis; Strath  
Bridge Inn, Ross-shire. — 15. Blau, perlmutterglänzend (Neokronit); Contact  
zwischen körnigem Kalk und augitischem Gestein; Balvraid, Glen Bey, Glenaf-  
g. — 16. Glasige Krystalle aus Pechsteinporphyr; Corriegillaküste, Arna. —  
17. Ziegelrothe Krystalle aus Thonstein (ersetztstem Porphyr); Canisg, Suther-  
land. — 18. Gelbbraune glasige Zwillingsskrystalle aus Tuff; Kinkell bei St.  
Andrews. — Bei den meisten der vorgenannten Feldspathe bringen eingelagerte  
Lamellen, die Heddle für Oligoklas hält, eine elfenbeinartige Structur hervor.

II. *Albit*: 19. Graulichweiß, mit dem Orthoklas Nr. 2 vergesellschaftet.  
— 20. Garbenförmig angeordnete warzige Platten; mit dem Amazonenstein  
Nr. 9 vorkommend. — 21. Weiß, mit Augit Lagen in krystallinischem Schiefer  
bildend; Colafirth Voe, Schottland. — 22. Derb, mit Quarz Schiefergranit bil-  
dend; ebendaher. — 23. Rothe Krystalle, mit weißem Albit und Hornblend  
gemengt; Hillswicknefs, Schottland.

III. *Oligoklas*: 24. Weiß, mit Haughtonit und Magnetkies in Schiefer-  
granit, einem Gange in Hornblendegneis; Rispond, Sutherland. — 25. Weiß und  
trübe, Gänge im Hornblendeschiefer bildend; Coyle, Aberdeenshire. — 26. Milch-  
weiß, mit Quarz und Muscovit gangförmig zwischen Gneis und Serpentin;  
Barra Hill bei Old Meldrum, Aberdeenshire. — 27. Weiß und trübe, mit  
Muscovit und Quarz gangförmig in Granit; westlich von Dyce, Aberdeenshire.  
— 28. Weiß, mit Orthoklas und Haughtonit Gänge bildend; Buxburn, Aber-  
deenshire. — 29. Milchweiße Krystalle aus dem unter Nr. 7 erwähnten Mä-  
ralgemenge. — 30. Nr. 28 ähnlich; Craigie Buckler bei Aberdeen. — 31.  
und 32. Aus dem unter Nr. 7 beschriebenen Gang; 31. gelblichweiße, trübe  
Krystalle mit farblosem, durchsichtigem Kern (Nr. 32). — 33. Mit dem Ortho-  
klas Nr. 17 vorkommend und denselben oft als Hülle umschließend.

IV. *Andesin*: 34. Blauschwarz, als einziger Krystall in einem Gemenge  
von Kalkspath, Tremolit und einem neuen Minerale, eingelagert in körnigem  
Kalk; nördlich von Milltown. — 35. und 36. Aus einer Contactzone zwischen  
Gneis und Kalk; 35. bläulichweiß und glänzend; 36. trübe und milchweiß,  
Umwandelungsstadium zu Prehnit; Delnabo, Glen Gairn, Aberdeenshire. —  
37 bis 39. Mit Wollastonit und Kalkolith im Kalk von Crathie; 37 und 38.  
Analysen; 39. Mittel. — 40. Feinkörniges, schmutzigweißes Aggregat mit Ti-  
tanit gangförmig in Diabas; Portsoy, Banffshire.

V. *Labrador*: 41. Derbe Massen, mit Talk, Titanit und Eisenkies gemengt ein Lager in Gneiß bildend; nahe dem unter Nr. 40 erwähnten Diabas. — 42 bis 44. Kleinkörnig aus Diabas; Cuchullin Range, Sky; 42. und 43. Analysen; 44. Mittel. — 45. Bläulichgrau mit Diallag und Magnetseisen; Loeh Scavaig. — 46. Schneeweiße, krystallinisch-körnige Gangmasse, in welche Hornblende, Ilmenit, Biotit, Apatit, Titanit, Chlorit und rosenrother Feldspath eingebettet sind; Glen Bucket. — 47. Kryptokrystallinisch, innen blaßblau, äußerlich weiß, mit Hornblende; Südseite der Shetlandsinsel Balta. — 48. Weiß mit Augit von demselben Fundorte. — 49. Grau, in Augit eingebettet; Portsoy. — 50. Milchweiß im Gemenge mit Andalusit, Fibrolith, Glimmer und Margarodit vermuthlich aus Gneiß stammend; Kirchspiel Kildrummy, Aberdeenshire. — 51. Durchsichtige, farblose oder bräunlichgraue Zwillingkrystalle aus Porphyritmandelstein; zwischen Bervie und Catterline, Kincardineshire. — 52 und 53. Theils körnig (Nr. 52), theils parallelfaserig (Nr. 53), mit dem Orthoklas Nr. 15, sowie mit einem neuen Minerale (*Baleraidit*), etwas Biotit und Kalkspath vergesellschaftet; den Wassergehalt hält Heddle wegen des frischen Aussehens des Materials nicht für ein Zeichen der Zersetzung.

VI. *Anorthit*: 54. Weiß, kryptokrystallinisch, mit Hornblende Diorit bildend; Bay vom Trista in Fetlar, Shetland. — 55. Graulichweiß aus einem Diallaggestein, Lendalfoot, Ayrshire. — 56. Blafgrüne körnige Substanz, mit Labradorit und Kokkolith eine Contactzone zwischen Kalk und Gneiß bildend; Glengairn. —

VII. *Latrobit*, von Heddle als selbstständige Mineralspecies betrachtet: 57 und 58 von demselben Fundorte, wie Nr. 56; 58 vielleicht etwas kokkolithhaltig.

|       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | MgO  | CaO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O | Summe  |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------------------|-------------------|------------------|--------|
| I. 1. | 64,86            | 18,47                          | 0,67                           | —    | 0,71 | —    | 12,98            | 1,89              | 0,50             | 100,08 |
| 2.    | 63,85            | 17,68                          | 0,92                           | —    | 0,25 | 0,68 | 13,13            | 2,50              | 0,18             | 100,69 |
| 3.    | 63,99            | 17,06                          | 2,48                           | —    | 0,07 | 0,52 | 14,85            | 0,58              | 0,65             | 100,15 |
| 4.    | 64,74            | 18,30                          | 1,99                           | —    | 0,04 | 0,98 | 9,87             | 3,34              | 0,17             | 99,43  |
| 5.    | 66,00            | 18,30                          | 2,03                           | —    | —    | 1,00 | 10,02            | 3,19              | 0,17             | 100,71 |
| 6.    | 64,03            | 19,17                          | 0,30                           | 0,22 | 0,94 | 1,88 | 11,84            | 1,37              | 0,57             | 99,82  |
| 7.    | 64,54            | 18,36                          | 0,32                           | —    | 0,09 | 0,86 | 13,05            | 2,58              | 0,09             | 99,39  |
| 8.    | 63,62            | 19,68                          | 0,06                           | —    | 0,64 | 0,60 | 13,72            | 2,92              | 0,13             | 100,32 |
| 9.    | 64,20            | 18,40                          | 0,45                           | 0,15 | 0,08 | 0,73 | 12,75            | 2,95              | 0,51             | 100,22 |
| 10.   | 63,31            | 18,17                          | 0,84                           | —    | —    | 1,05 | 13,27            | 2,06              | 0,81             | 99,51  |
| 11.   | 63,59            | 19,58                          | 1,09                           | —    | 0,08 | 0,68 | 12,58            | 2,76              | 0,42             | 100,73 |
| 12.   | 63,11            | 18,98                          | 0,98                           | —    | 0,57 | 0,88 | 13,06            | 2,34              | 0,84             | 100,26 |
| 13.   | 65,00            | 17,08                          | 1,43                           | 0,69 | —    | 0,73 | 13,82            | 1,00              | 0,50             | 100,22 |
| 14.   | 64,19            | 17,39                          | 1,20                           | 0,46 | —    | 0,69 | 13,31            | 1,96              | 0,56             | 99,76  |
| 15.   | 63,04            | 19,31                          | —                              | —    | 0,21 | 0,97 | 14,63            | 1,02              | 0,56             | 99,74  |
| 16.   | 66,35            | 17,24                          | 0,42                           | —    | 0,06 | 1,22 | 9,20             | 4,32              | 0,36             | 100,17 |

|          | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO                | MgO <sup>1)</sup>  | CaO       | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O | Summe  |
|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|-----------|------------------|-------------------|------------------|--------|
| 17.      | 68,54            | 17,86                          | 1,87                           | 0,88               | —                  | 1,84      | 12,98            | 1,70              | 1,12             | 100,94 |
| 18.      | 68,07            | 18,69                          | 2,47                           | 0,06 <sup>2)</sup> | —                  | 2,20      | 6,62             | 5,50              | 1,39             | 100    |
| II. 19.  | 66,97            | 19,46                          | 0,60 <sup>2)</sup>             | —                  | 0,21               | 2,04      | 1,28             | 9,55              | 0,81             | 100,37 |
| 20.      | 67,79            | 18,76                          | 1,48                           | 0,08               | —                  | 0,52      | 0,76             | 10,49             | 0,16             | 99,99  |
| 21.      | 66,80            | 17,88                          | 1,18 <sup>2)</sup>             | —                  | 0,14               | 1,50      | 0,92             | 11,52             | 0,48             | 100,32 |
| 22.      | 66,84            | 16,78                          | 2,42 <sup>2)</sup>             | —                  | 1,27 <sup>2)</sup> | 0,04      | 0,78             | 10,76             | 0,89             | 99,68  |
| 23.      | 66,71            | 19,81                          | 0,90 <sup>2)</sup>             | —                  | 0,09               | 1,88      | 1,26             | 9,23              | 0,54             | 99,92  |
| III. 24. | 61,85            | 21,70                          | 3,87                           | 0,20 <sup>1)</sup> | 0,09               | 4,18      | 1,68             | 6,95              | 0,87             | 100,29 |
| 25.      | 63,54            | 21,45                          | 1,86                           | —                  | 0,28               | 8,88      | 1,07             | 7,64              | 0,44             | 100,11 |
| 26.      | 64,67            | 22,18                          | 1,44                           | —                  | 0,02               | 1,89      | 1,54             | 7,64              | 0,16             | 99,58  |
| 27.      | 64,85            | 23,20                          | —                              | —                  | 0,20               | 0,96      | 3,77             | 8,18              | 0,01             | 101,12 |
| 28.      | 59,68            | 21,05                          | 1,81                           | —                  | 0,88               | 8,68      | 4,78             | 7,28              | 1,88             | 100,74 |
| 29.      | 62,58            | 28,52                          | 1,28                           | —                  | 0,87               | 4,97      | 1,82             | 6,19              | 0,60             | 100,78 |
| 30.      | 61,58            | 22,00                          | 1,24                           | —                  | 0,32               | 4,19      | 1,52             | 8,27              | 0,54             | 99,66  |
| 31.      | 62,05            | 22,44                          | 0,85                           | —                  | 0,14               | 4,20      | nicht bestimmt   | 0,36              | —                | —      |
| 32.      | 62,81            | 22,92                          | 0,16                           | —                  | 0,08               | 4,25      | 0,84             | 8,58              | 0,29             | 99,88  |
| 33.      | 64,44            | 20,44                          | 0,88                           | 0,38               | —                  | 1,88      | 1,14             | 9,96              | 1,46             | 100,62 |
| IV. 34.  | 58,88            | 22,50                          | 2,12                           | 0,15               | Spur               | 5,84      | 8,20             | 5,21              | 3,41             | 100,31 |
| 35.      | 57,18            | 24,04                          | 1,12                           | —                  | 0,12               | 6,11      | 2,88             | 7,18              | 1,60             | 100,18 |
| 36.      | 56,96            | 28,81                          | 0,94                           | —                  | 0,09               | 7,98      | 2,56             | 6,85              | 1,62             | 100,81 |
| 37.      | 56,64            | n i c h t                      | b e s t i m m t                | —                  | —                  | —         | 1,46             | 4,89              | 1,61             | —      |
| 38.      | 55,97            | 25,71                          | 0,97                           | Spur               | —                  | 9,85      | 1,51             | 4,56              | 2,02             | 100,69 |
| 39.      | 56,80            | 25,71                          | 0,97                           | Spur               | —                  | 9,85      | 1,49             | 4,72              | 1,82             | 100,36 |
| 40.      | 58,86            | 28,84                          | 0,24                           | —                  | 0,50               | 8,24      | 1,15             | 7,84              | 0,58             | 100,20 |
| V. 41.   | 58,08            | 29,85                          | 0,18                           | —                  | 0,61               | 11,44     | 0,64             | 4,21              | 0,42             | 100,53 |
| 42.      | 49,89            | 29,62                          | 1,15                           | —                  | 0,89               | n i c h t | b e s t i m m t  | 0,72              | —                | —      |
| 43.      | 48,92            | 29,62                          | 1,15                           | —                  | 0,98               | 15,81     | 0,70             | 2,91              | 0,74             | 100,28 |
| 44.      | 49,16            | 29,62                          | 1,15                           | —                  | 0,91               | 15,81     | 0,70             | 2,91              | 0,78             | 100,49 |
| 45.      | 50,81            | 29,48                          | 0,25                           | —                  | 0,12               | 12,69     | 0,55             | 8,92              | 2,48             | 100,80 |
| 46.      | 50,59            | 28,88                          | 3,05                           | —                  | 0,59               | 11,17     | 2,18             | 2,56              | 1,42             | 99,89  |
| 47.      | 52,21            | 29,64                          | 0,48                           | —                  | 0,26               | 12,48     | 0,44             | 4,00              | 0,11             | 99,57  |
| 48.      | 58,14            | 29,99                          | 0,25                           | —                  | 0,21               | 12,80     | 0,47             | 8,86              | 0,21             | 100,43 |
| 49.      | 52,41            | 28,96                          | 0,15                           | 0,91               | 0,54               | 10,85     | 1,61             | 3,48              | 0,98             | 99,84  |
| 50.      | 51,81            | 26,76                          | 1,82                           | 0,76               | 0,41               | 10,14     | 2,11             | 6,48              | 0,68             | 100,42 |
| 51.      | 58,19            | 26,48                          | 2,85                           | Spur               | 0,92               | 9,68      | 1,51             | 4,59              | 0,78             | 99,90  |
| 52.      | 47,44            | 28,02                          | 0,84                           | —                  | 0,41               | 11,08     | 8,52             | 4,61              | 5,90             | 100,57 |
| 53.      | 49,88            | 26,70                          | 0,25                           | —                  | 0,07               | 11,02     | 2,59             | 5,35              | 4,85             | 100,66 |

<sup>1)</sup> MnO<sub>2</sub>. — <sup>2)</sup> FeO. — <sup>3)</sup> Wurde aus der Summe hergestellt, da in dem uns allein zugänglichen Excerpt ein offener Druckfehler vorliegt. F. H.

|         | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | MgO  | CaO   | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O | Summe                |
|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------|------------------|-------------------|------------------|----------------------|
| VL 54.  | 46,92            | 30,78                          | —                              | Spur | 0,09 | 16,84 | 1,50             | 3,07              | 1,54             | 100,24               |
| 55.     | 44,22            | 31,44                          | 1,95                           | —    | 1,00 | 14,18 | 1,48             | 1,83              | 3,69             | 99,59                |
| 56.     | 45,42            | 21,86                          | 5,92 <sup>1)</sup>             | 0,69 | 2,92 | 18,38 | 1,26             | 1,70              | 1,08             | 100,23               |
| VIL 57. | 45,30            | 31,04                          | 3,48 <sup>2)</sup>             | 0,68 | 1,20 | 5,21  | 7,12             | 0,49              | 5,70             | 100,07               |
| 58.     | 46,85            | 29,31                          | 2,31                           | 1,15 | 1,38 | 6,46  | 7,31             | 0,83              | 4,49             | 100,20 <sup>3)</sup> |

1) FeO. — 2) Mit Spur von FeO. — 3) Einschließförmig 0,11 Proc. FeO.

In Nr. 13. und 14. Spur von Li<sub>2</sub>O.

|                         | 1.     | 2.     | 3.                   | 4.     | 5.                  | 6.                   | 7.     |
|-------------------------|--------|--------|----------------------|--------|---------------------|----------------------|--------|
| Unlös. SiO <sub>2</sub> | 11,52  | —      | 0,65                 | 1,84   | 18,62               | —                    | 1,33   |
| Spec. Gew.              | 2,565  | 2,574  | 2,525                | 2,561  | 2,559               | —                    | 2,554  |
| Spaltungsw.             | 89°50' | 89°55' | 90°                  | —      | 89°40'              | —                    | 89°58' |
|                         | 8.     | 9.     | 10.                  | 11.    | 12.                 | 13.                  | 14.    |
| Unlös. SiO <sub>2</sub> | 1,80   | 1,66   | 0,027                | —      | 1,82                | 1,66                 | 1,55   |
| Spec. Gew.              | 2,555  | 2,569  | 2,548                | 2,551  | 2,542               | —                    | —      |
| Spaltungsw.             | 89°59' | 89°43' | 89°58'               | 89°41' | —                   | —                    | —      |
|                         | 15.    | 16.    | 17.                  | 18.    | 19.                 | 20.                  | 21.    |
| Unlös. SiO <sub>2</sub> | 0,42   | 3,90   | 1,57                 | 14,56  | 4,58                | 1,86                 | 1,59   |
| Spec. Gew.              | 2,558  | —      | 2,245                | 2,609  | 2,627               | 2,622                | 2,622  |
| Spaltungsw.             | —      | —      | —                    | 89°50' | 86°21'              | —                    | —      |
|                         | 22.    | 23.    | 24.                  | 25.    | 26.                 | 27.                  | 28.    |
| Unlös. SiO <sub>2</sub> | 5,08   | 0,7    | 1,11                 | 3,65   | 5,76                | 18,23                | 4,12   |
| Spec. Gew.              | 2,61   | 2,615  | 2,686                | 2,627  | 2,834               | —                    | —      |
| Spaltungsw.             | 86°45' | —      | 86°14'               | 86°32' | 86°8' bis<br>86°18' | 86°15'               | —      |
|                         | 29.    | 30.    | 31.                  | 32.    | 33.                 | 34.                  | 35.    |
| Unlös. SiO <sub>2</sub> | 2,84   | 0,92   | —                    | —      | 1,67                | 0,58                 | —      |
| Spec. Gew.              | 2,637  | 2,622  | 2,618                |        | —                   | 2,672                | 2,705  |
| Spaltungsw.             | 86°14' | 86°14' | 86°10' bis<br>86°15' |        | nicht<br>messbar    | 86°28' bis<br>86°30' | 86°21' |
|                         | 37.    | 38.    | 39.                  | 40.    | 41.                 | 42.                  | 43.    |
| Unlös. SiO <sub>2</sub> | —      | 2,06   | 2,06                 | —      | 2,88                | —                    | 2,11   |
| Spec. Gew.              | 2,677  |        | 2,692                |        | 2,672               | —                    |        |
| Spaltungsw.             | 86°24' |        | —                    |        | —                   | —                    |        |
|                         | 45.    | 46.    | 47.                  | 48.    | 49.                 | 50.                  | 51.    |
| Unlös. SiO <sub>2</sub> | 12,58  | 10,25  | 3,86                 | 1,64   | 7,78                | —                    | 2,17   |
| Spec. Gew.              | 2,715  | 2,674  | 2,95                 | 2,954  | 2,831               | 2,674                | —      |
| Spaltungsw.             | 86°42' | —      | —                    | —      | —                   | —                    | —      |



|                          | 53.   | 54.   | 55.   | 56.   | 57.   | 58.  |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Unschl. SiO <sub>2</sub> | 4,85  | 10,24 | 4,02  | 2,81  | 2,80  | 2,12 |
| Spec. Gew.               | 2,708 | 3,099 | 2,761 | 2,958 | 2,749 |      |
| Spaltungsw.              | —     | —     | —     | —     | —     |      |

Eine *Sanidin*-Analyse siehe unter „Geologie (Quarztrachyt)“.  
 — F. Scharff (1) beschreibt *Albit* vom Rossert im Taunus, deren Fläche  $\infty P \infty$  mit spitzen Adularen dicht gedrängt besetzt ist. An demselben Fundorte fand sich auch Flussspath in violetten Oktaëdern krystallisirt. — F. Pisani (2) analysirte *Labrador*, der mit Hypersthen (3) einen Hypersthenit, vermuthlich von Arvieu, Departement Aveyron, bildet:

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | MgO  | X <sup>1)</sup> |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------------------|------------------|------|-----------------|
| 52,90            | 29,40                          | 1,80                           | 11,80 | 4,28              | 0,80             | 1,20 | 0,42.           |

<sup>1)</sup> Githverlust.

Summe = 101,11; spec. Gew. = 2,72.

E. Ludwig (4) publicirt zwei in Seinem Laboratorium ausgeführte Labradoranalysen.

1. Labradorküste: a. Analyse von C. Klement; b. Berechnung für 50 Proc. Albit und 50 Proc. Anorthit — 2. Kamenoi Brod, Podolien; a. Analyse von M. Schuster; b. Berechnung für 55 Proc. Albit und 45 Proc. Anorthit.

|      | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Summe  | Spec. Gew. |
|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------------------|------------------|--------|------------|
| 1 a. | 56,18            | 27,33                          | 1,38                           | 10,33 | 5,17              | 0,36             | 100,17 | 2,696      |
| b.   | 55,79            | 28,27                          | —                              | 10,04 | 5,90              | —                | 100    | —          |
| 2 a. | 54,55            | 28,68                          | 1,08                           | 11,23 | 4,62              | 0,42             | 100,53 | 2,700      |
| b.   | 54,51            | 29,18                          | —                              | 11,04 | 5,82              | —                | 100    | —          |

Th. Hjortdahl (5) fand den *Anorthit* aus dem Anorthitolivinfels (6) von Skurruvuselvi, Grong, zusammengesetzt aus:

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Summe   |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------------------|------------------|---------|
| 45,74            | 33,99                          | 0,47                           | 18,11 | 0,08 | 1,88              | 0,66             | 100,93. |

Spec. Gew. = 2,74.

(1) Jahrb. Min. 1878, 55. — (2) Compt. rend. *Sci.*, 1419; im Auss. Zeitschr. Kryst. **3**, 484. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1249. — (4) Min. Petr. Mitt. **[2]** **1**, 366. — (5) Im Auss. Zeitschr. Kryst. **3**, 305. — (6) Vgl. diesen JB. S. 1289 unter „Olivin“.

Nach G. vom Rath (1) haben sich am Monzoni rosenrothe Anorthite (2) vorgefunden, die aber trotz ihrem frischen Aussehen 2,73 Proc. Wasser enthielten. — J. Gamper (3) liefert vollständige Analysen, und zwar sowohl der rothen (Nr. 1), als auch einer weißen Varietät (Nr. 2) dieses Vorkommens.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O | Summe  |
|----|------------------|--------------------------------|-------|------------------|-------------------|------------------|--------|
| 1. | 41,08            | 36,04                          | 17,01 | 1,05             | 1,08              | 4,79             | 101,90 |
| 2. | 42,79            | 34,78                          | 15,98 | 0,62             | 1,36              | 4,13             | 99,66. |

A. v. Lasaulx (4) zieht aus Seinen mikroskopischen Untersuchungen den Schlufs, dafs der *Saccharit* kein einfaches Mineral, sondern ein Aggregat ist, in welchem der Plagioklas (Oligoklas oder Andesin) oft, aber nicht immer, vorherrscht und daneben Orthoklas, Quarz, Granat, Diopsid, Talk u. a. Mineralien vorkommen. Die Art der Verknüpfung dieser Gemenge mit dem Serpentin des Gumberges bei Frankenstein, Schlesien, läfst Ihm wenigstens für diesen *Saccharit* eine spätere Bildung, gleichzeitig mit der Serpentinisirung von Hornblende führenden Gesteinen annehmen. — E. Schuhmacher (5) analysirte einen Plagioklas, der äufserlich ebenfalls sehr an *Saccharit* erinnert. Derselbe findet sich in Platten, die sich rasch auskeilen, in den oberen Lagen eines von Granit, Glimmerschiefer und Quarzit überlagerten Kalksteines bei Geppersdorf unweit Strehlen, Schlesien. Die Analyse weist auf eine Mischung von 2 Mol. Anorthit und 1 Mol. Albit, wobei der etwas zu hohe Siliciumgehalt vermuthlich auf beigemengten Orthoklas zurückzuführen ist.

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O <sup>1)</sup> | H <sub>2</sub> O | Summe |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|---------------------------------|------------------|-------|
| 57,87            | 26,82                          | Spur                           | 9,22 | 0,92 | 5,89                            | 0,28             | 100.  |

<sup>1)</sup> Aus der Differenz bestimmt.

Nach Th. Hjortdahl (6) enthält der *Saussurit* aus dem *laussuritgabbro* von Midsäterfjeld auf der Halbinsel Bergens :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO   | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | Summe  |
|------------------|--------------------------------|------|-------|------|------------------|-------------------|--------|
| 42,91            | 31,96                          | 0,19 | 20,94 | 0,81 | 0,18             | 2,82              | 99,88. |

(1) Im *Auss. Jahrb. Min.* 1878, 78; *Zeitschr. Kryst.* 3, 98. — (2) Vgl. *B. f.* 1874, 1255. — (3) *Verh. geol. Reichsanst.* 1877, 134; im *Auss. Zeitschr. Kryst.* 3, 322. — (4) *Jahrb. Min.* 1878, 698. — (5) *Jahrb. Min.* 1878, 814. — (6) Im *Auss. Zeitschr. Kryst.* 3, 305.

L. L. de Koninck (1) wiederholt den früher schon von Johnson und Blake (2) gemachten Vorschlag, die Mineralspecies *Pholerit*, *Naktit*, *Steinmark* und *Kaolin* unter dem gemeinschaftlichen Namen *Kaolinit* zu vereinigen, und die Bezeichnung Kaolin für die technisch verwendeten Substanzen zu reserviren. Die Zugehörigkeit des Pholerits zum Kaolinit wird durch die folgenden Analysen bewiesen, welche sich sämmtlich auf die Formel  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$  beziehen lassen. — Unter dem Mikroskope zeigen die Substanzen übereinstimmend und nur im Grade der Deutlichkeit verschieden, rhombische Tafeln von hexagonalem Typus.

1. *Pholerit* von Neppe bei Quenast; mit Eisenkies gemengt in quarzhaltigem Diorit. — 2. u. 3. *Pholerit* von Saint-Gilles bei Lüttich, von Spalten eines Schiefers. — 4. *Pholerit* von Bagatelle bei Visé und la Chartreuse bei Lüttich, durch Brauneisen etwas gelb gefärbt und mit einer geringen Menge Quarz gemengt, auf welche der kleine Ueberschuß von  $\text{SiO}_2$  zurückzuführen ist; aus Hohlräumen des Kohlensandsteins. — 5. Werthe der Formel.

|    | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | CaO  | $\text{H}_2\text{O}$ | Summe  |
|----|----------------|-------------------------|-------------------------|------|----------------------|--------|
| 1. | 45,58          | 36,80                   | 3,68                    | Spur | 14,49                | 100,55 |
| 2. | 45,95          | 40,37                   | Spur                    | „    | 13,68                | 100,10 |
| 3. | 45,97          | 40,12                   | „                       | „    | 13,91                | 100    |
| 4. | 46,72          | 38,82                   | 0,77                    | 0,60 | 13,85                | 100,26 |
| 5. | 46,88          | 39,77                   | —                       | —    | 13,90                | 100.   |

Außerdem Spuren von  $\text{MgO}$ , in 1. bis 3. von Alkalien.

C. W. Gümbel (3) publicirt von A. Schwager ausgeführte Analysen mehrerer dem *Hygrophilit* (4), *Naktit* und *Kaolin* verwandten Substanzen.

1. *Hygrophilit*-ähnliches Mineral, haselnußgroße weiße Ansahebungen im Röthelschiefer des Rothliegenden bildend, Reuschbach, östlich vom Petersberg, Rheinpfalz; spec. Gew. = 2,415.

2. *Naktit*-ähnliches Mineral, Rutschflüchen des Kohlschiefers der St. Ingberter Grube überziehend.

3. *Naktit*-ähnliches Mineral aus Klüften des Thoneisensteins der Leberer Schichten.

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 661. — (2) Vgl. JB. f. 1867, 991. —

(3) Jahrb. Min. 1878, 835. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 1177.

4. u. 5. *Thonstein* aus dem Rothliegenden der Rheinpfalz. Gümberl macht darauf aufmerksam, daß sich aus diesem massenhaft vorkommenden Material eine plastische, sich blendend weiß brennende Masse abschlämmen läßt, zur Porcellanfabrikation vortrefflich geeignet.

6. Der eigenthümliche, mit den Quecksilbervorkommnissen eng verknüpfte Thonstein von Moschellandsberg, den die Bergleute als „Horn“ oder „Hornfels“ bezeichneten und für den deshalb Gümberl den Namen *Hornthonstein* anwendet.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O | Summe                |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|------------------|----------------------|
| 1. | 56,64            | 26,68                          | 1,68 <sup>1)</sup>             | 0,22 | 0,29 | 5,33             | 0,64              | 9,13             | 100,73 <sup>2)</sup> |
| 2. | 50,00            | 40,00                          | 0,80                           | 0,35 | 0,15 | 0,40             | 0,20              | 7,90             | 99,80                |
| 3. | 46,92            | 37,50                          | 2,52                           | 0,09 | 0,12 | 0,27             | 0,14              | 13,16            | 100,72               |
| 4. | 46,87            | 33,82                          | 2,79                           | 0,61 | 0,46 | 0,91             | 0,18              | 9,26             | 99,90                |
| 5. | 64,08            | 25,62                          | 0,52                           | 0,06 | 0,08 | 0,14             | 0,02              | 9,52             | 99,99                |
| 6. | 48,04            | 37,18                          | 1,12                           | 0,17 | 0,11 | 0,43             | 0,12              | 13,07            | 100,24.              |

1) FeO. — 2) Einschließlich 0,12 Proc. MnO.

C. John (1) analysirte *Halloysit*, der gangförmige Einlagerungen in Stur's Hornfelstrachyt des Tüfferer Zuges, Steiermark, bildet. Die unregelmäßigen Knollen enthalten einen halbdurchsichtigen Kern (Nr. 1), eine mittlere weiße Zone (Nr. 2) und eine äußere erdige Rinde (Nr. 3). Obgleich die chemische Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Materials (Nr. 4) genau der des Kaolins entspricht, so ist es doch seiner physikalischen Eigenschaften wegen nicht dieser Species, sondern dem *Halloysit* zuzuzählen, dessen sonstige Analysen auch auf einen wechselnden Wassergehalt hinweisen.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O <sup>1)</sup> | H <sub>2</sub> O <sup>2)</sup> | Summe  | Spec. Gew. |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|------------|
| 1. | 33,87            | 33,31                          | 15,75                          | 13,05                          | 100,48 | 2,071      |
| 2. | 33,68            | 33,02                          | 14,97                          | 13,23                          | 99,90  | —          |
| 3. | 40,07            | 34,53                          | 12,30                          | 13,50                          | 100,40 | —          |
| 4. | 46,43            | 39,72                          | —                              | 13,35                          | 100    | —          |

1) Bis 100°. — 2) Ueber 100°.

A. Julien (2) nennt ein neues Mineral *Aglaït*. Das uns allein zugängliche Excerpt der Arbeit giebt nur die Analyse und die Formel  $(H, Na, K)_{16}Al_6Si_{24}O_{65}$ .

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 386; im Auss. Zeitschr. Kryst. 3, 102; Jahrb. Min. 1879, 614. — (2) Im Auss. Zeitschr. Kryst. 3, 110.

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | MgO  | CaO  | Li <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------------------|-------------------|------------------|
| 58,11            | 24,38                          | 1,66                           | 0,18 | 0,75 | 0,48 | 0,09              | 2,57              | 8,88             |

Außerdem H<sub>2</sub>O = 8,01. — Summe = 99,61.

J. Garnier (1) ist geneigt, dem *Garnierit* (2) die Formel (Mg, Ni)SiO<sub>3</sub> + xH<sub>2</sub>O zu geben, während Dana nach Liver-  
sidge (Mg, Ni)<sub>10</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>38</sub> + 3H<sub>2</sub>O annimmt. An Wasser fand  
Garnier 5 bis 11 Proc. gebundenes und 5 bis 10 Proc. hygro-  
skopisches und publicirt als Beispiele für den variabeln Gehalt  
an Magnesium und Nickel die folgenden beiden Analysen :

| SiO <sub>2</sub> | NiO   | FeO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO   | H <sub>2</sub> O |
|------------------|-------|------|--------------------------------|------|-------|------------------|
| 44,40            | 38,61 | 0,48 | 1,68                           | 1,07 | 8,45  | 10,84            |
| 41,80            | —     | 1,86 | —                              | —    | 87,88 | 20,89.           |

Nach R. v. Wagner (3) ist der Garnierit bereits ein für die  
französische Nickelfabrikation äußerst wichtiges Rohmaterial,  
während ausgesucht schöne Stücke als *Numéit* (Numea in Neu-  
caledonien) zu Schmucksachen verarbeitet werden.

J. B. Hannay (4) nennt *Bowlingit* ein dunkelgrünes,  
weiches, unter dem Mikroskop krystallinisches Mineral, das  
kleine Gänge im Dolerit bildet und Körner von Olivin ein-  
schließt. Es findet sich zu Bowling bei Dumbarton (Nr. 1  
und 2) und Cathkinhills bei Glasgow (Nr. 3 und 4). Hannay  
betrachtet das kohlens. Calcium als integrierenden Bestandtheil,  
1 Mol. auf 4 Mol. eines Silicats, das nach  $R_2(R_2)Si_4O_{11} + 5H_2O$   
zusammengesetzt ist.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MgO   | CaCO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O | Summe   |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------------------|------------------|---------|
| 1. | 84,32            | 18,07                          | 8,65                           | 6,81 | 9,57  | 5,14              | 22,70            | 100,26  |
| 2. | 85,08            | 16,85                          | 8,92                           | 6,95 | 10,22 | 4,89              | 21,85            | 92,76   |
| 3. | 85,66            | 15,09                          | 5,22                           | 7,02 | 12,41 | 5,02              | 19,89            | 100,81  |
| 4. | 85,82            | 16,14                          | 4,85                           | 6,99 | 11,78 | 4,87              | 19,68            | 100,08. |

A. E. Nordenskiöld (5) bezieht die Analyse eines Mi-  
nerals, das mit Tephroit (diesem äußerlich sehr ähnlich), Jakob-

(1) Compt. rend. 88, 684; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 106. — (2) Vgl.  
JB. f. 1876, 1248; f. 1877, 1340. — (3) Dingl. pol. J. 222, 541. — (4) Im  
Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 110; Jahrb. Min. 1878, 74; Min. Petr. Mith. [2]  
1, 80. — (5) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 307; Jahrb. Min. 1878, 208; vgl.  
Pisani's gegenheilige Ansicht in JB. f. 1877, 1808.

mit (1); Blei und Kalkspath bei Långban, Wernland, vorkommt, auf die Formel  $(\text{Pb}, \text{Mn}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{SiO}_3$  und nennt es *Gemeinlich*. Es bildet farblose oder weißlichgraue, fettglänzende Massen mit starker Doppelbrechung, aber ohne deutliche Spaltbarkeit. Eine vorläufige, von G. Lindström ausgeführte Analyse ergab:

| $\text{SiO}_2$ | $\text{PbO}$ | $\text{MnO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | X <sup>1)</sup> | Spec. Gew. |
|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------|------------|
| 84,55          | 84,89        | 20,01        | 4,89         | 3,68         | 1,86            | 4,98       |

<sup>1)</sup> Alkalien und Glühverlust.

A. Koch (2) nennt *Szabóit* ein haarbraunes bis hyacinth-rothes Mineral, das in sehr kleinen triklinen Krystallen ( $\text{P}'$ ;  $2\text{P}'$ ,  $\infty$ ;  $0\text{P}$ ) in Spalten und Höhlungen des Andesits (3) vom Aranyer Berge, Siebenbürgen, mit Tridymit (4) und Pseudobrookit (5) vorkommt. Die Analysen führen zur Formel:



|                                                           | A n a l y s e |    |        |  | Formel |
|-----------------------------------------------------------|---------------|----|--------|--|--------|
| $\text{SiO}_2$                                            | 52,85         | Si | 24,46  |  | 24,67  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ mit etwas $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 44,70         | Fe | 31,80  |  | 31,02  |
| $\text{CaO}$ mit Spur von $\text{MgO}$                    | 3,12          | Ca | 2,28   |  | 2,01   |
| Glühverlust                                               | 0,40          | O  | 42,18  |  | 42,80  |
| Summe                                                     | 100,57        |    | 100,17 |  | 100.   |

F. Field (6) fand ein amorphes, den Cronstedit begleitendes Mineral, das dieselbe Farbe, wie das Strichpulver des Cronstedits besitzt, zusammengesetzt aus:

| $\text{SiO}_2$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{FeO}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | Summe  | Spec. Gew. |
|----------------|-------------------------|--------------|----------------------|--------|------------|
| 31,72          | 18,51                   | 39,46        | 11,02                | 100,71 | 3.         |

J. H. Collins (7) nennt *Duporthit* ein äußerlich dem Asbest ähnliches Mineral, das dünne Gänge im Serpentin von Duporth bei St. Austell, Cornwall, bildet. Die chemische Untersuchung ergab:

(1) Vgl. diesen JB. S. 1216. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 79 u. 350; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 307 (hier mit Berichtigungen des Originals); Jahrb. Min. 1878, 652. — (3) Vgl. diesen JB. unter „Geologie“. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1217. — (5) Vgl. diesen JB. S. 1214. — (6) Phil. Mag. [5] 5, 52; im Ausz. Jahrb. Min. 1878, 314. — (7) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 111; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 179; Jahrb. Min. 1878, 315.

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MgO   | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O <sup>1)</sup> | Summe | Sp. Gew. |
|------------------|--------------------------------|------|-------|------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|-------|----------|
| 49,21            | 27,26                          | 6,30 | 11,14 | 0,89             | 0,49              | 2,90             | 0,68                           | 99,27 | 2,78.    |

1) Hygrokopisch.

S. R. Paikull (1) belegt ein schwarsbraunes, fettglänzendes, vielleicht rhombisches Mineral von Barkevik, Norwegen, mit dem Namen *Eukrasit*. Die Analyse ergab:

| SiO <sub>2</sub>               | TiO <sub>2</sub>               | SnO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> | ZrO <sub>2</sub>               | MnO <sub>2</sub>               | TaO <sub>2</sub>               | CrO <sub>2</sub> | CaO  | K <sub>2</sub> O |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------------------|
| 16,20                          | 1,27                           | 1,15                           | 0,60                           | 2,24                           | 35,96                          | 5,48             | 6,13 |                  |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Di <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO              | MgO  | K <sub>2</sub> O |
| 2,42                           |                                | 4,88                           | 1,62                           | 4,25                           | 1,77                           | 4,00             | 0,95 | 0,11             |
|                                |                                | Na <sub>2</sub> O              | H <sub>2</sub> O               | Summe                          | Spec. Gew.                     |                  |      |                  |
|                                |                                | 2,48                           | 9,15                           | 100,21                         | 4,89.                          |                  |      |                  |

1) Fraglich.

A. E. Nordenskiöld's (2) *Hyalotekit* sind grobkrySTALLINISCHE Massen mit zwei auf einander senkrechten, oder annähernd senkrechten Spaltungsrichtungen. Sie kommen als grobe Seltenheit mit Hedyphan und Schefferit bei Långban, Wermland, vor. Eine Partialanalyse ergab ausser Thonerde, Kali u. s. w.

| SiO <sub>2</sub> | PbO   | BaO   | CaO  | X <sup>1)</sup> | Spec. Gew. |
|------------------|-------|-------|------|-----------------|------------|
| 89,62            | 25,30 | 20,66 | 7,00 | 0,82            | 3,81.      |

1) Gähverlust.

#### Silicate mit Titanaten und Vanadinen.

Nach C. Hintze (3) findet sich bei Zermatt hellbräunlicher bis fleischrother *Titanit* (*Greenovit*) in Krystallen der Combination  $P_{\infty} - P_{\infty} - 2P_2 - 4P_4 + \frac{1}{2}P_2$  mit Perowskit auf Pennin. Mangan, das allgemein als färbendes Princip des Greenovits betrachtet wird, konnte in einem lebhaft gefärbten

(1) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 208; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 81; Jahrb. Min. 1878, 209. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 207; Jahrb. Min. 1878, 208; Min. Petr. Mitth. [2] 1, 554. — (3) Zeitschr. Kryst. 2, 210.

Krystall nur spurenweise nachgewiesen werden, etwas mehr Eisenoxydul. Das spec. Gew. beträgt 8,547. — F. J. Wiik (1) beschreibt rhomboëderähnliche ( $\infty P \cdot 0P$ ) und tafelförmige (durch Vorwalten von  $\infty P\infty$ ) Titanitkrystalle aus dem Kalksteine von Esby, Pargaskirchspiel, Finnland. Während erstere dem Kalksteine direct eingewachsen sind, sind letztere von Skapolith umgeben. Als ähnliches Beispiel der Abhängigkeit der Form von der Association beschreibt Wiik *Skapolith*, an welchem  $\infty P\infty$  vorwaltet, wenn es sich um in Kalkstein eingewachsene Krystalle (Pargas), handelt, während  $\infty P$  bei den aufgewachsenen (Insel Laurinkaari) vorherrscht. Letztere schliessen tafelförmige *Orthit*krystalle ( $\infty P\infty \cdot \infty P2 \cdot P\infty \cdot P\infty \cdot \infty P$ ) ein.

W. C. Brögger (2) bestimmte das Krystallsystem des *Mosandrits* als monoklin und die Elemente zu :

$$a : b : c = 1,0811 : 1 : 0,8135; \alpha = 71^{\circ}24\frac{1}{2}'.$$

An Flächen wurden  $\infty P$ ,  $\infty P2$ ,  $\infty P\infty$ ,  $\infty P\infty$ , —  $P$ , —  $P\infty$  gefunden, Spaltbarkeit nach  $\infty P\infty$ , welche Fläche auch als Zwillingssebene beobachtet wurde.

F. A. Genth (3) glaubt die Abweichungen, welche Roscoe's (4) Analysen des *Roscoeliths* gegen die Seinigen (5) ergaben, auf die Verwendung unreinen Materials seitens Roscoe's zurückführen zu müssen. Nahm Er früher an, daß das Vanadin als  $V_6O_{11} = 2V_2O_5$ ,  $V_2O_5$  vorhanden sei, so neigt Er jetzt zur Ansicht, daß nur  $V_2O_5$  (6) als Vertreter von  $Al_2O_3$  in die Verbindung eingeht. Dann würde die in diesem Sinne abgeänderte Analyse (Nr. 1) der Formel  $\overset{I}{R}_2\overset{II}{R}(\overset{VI}{R}_2)_2Si_{12}O_{33} + 4H_2O$ , worin  $\overset{I}{R} = K$ ;  $\overset{II}{R} = Mg : Fe = 2 : 1$ ,  $(\overset{VI}{R}_2) = Al : V = 1 : 1$  ist, entsprechen (Nr. 2). Ein mit Roscoelith sehr nahe verwandtes, wenn nicht identisches Mineral färbt einen Gangquarz der Key-

(1) Zeitschr. Kryst. 2, 495. — (2) Zeitschr. Kryst. 2, 275. — (3) Separatabdruck aus Contributions from the Laboratory of Pennsylvania; Zeitschr. Kryst. 2, 8. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1840. — (5) Vgl. JB. f. 1876, 1250. — (6) Des Vergleichs mit den früheren Jahrgängen des JB. wegen belassen wir trotzdem den Roscoelith bei den „Silicaten mit Vanadinen“. (F. N.)



stone- und Mountain Lion-Grube, Colorado, grün, tritt auch als dünner Ueberzug auf Calaverit auf. Der Quarz enthielt im Durchschnitt aus vier Versuchen 79,38 Proc. Quarz, 1,06 Proc. Tellur, 0,03 Proc. Gold und 19,56 Proc. des fraglichen Minerals, dessen Zusammensetzung die Analysen Nr. 3 bis Nr. 5 mit den Mittelwerthen Nr. 6 zeigen, der Formel  $\overset{I}{R}_4\overset{II}{R}_2(\overset{VI}{R}_2)_3\text{Si}_{24}\text{O}_{62} + x\text{H}_2\text{O}$ , worin  $\overset{I}{R} = \text{Na} : \text{K} = 1 : 5$ ,  $\overset{II}{R} = \text{Mg} : \text{Fe} = 5 : 4$  und  $(\overset{VI}{R}_2) = \text{Al} : \text{V} = 4 : 1$ , nahe entsprechend. Der Gehalt an Wasser ist ein sehr kleiner, denn zwei Versuche, mit dem Quarz direct angestellt, ergaben 1,24 und 0,75 Proc., beide Werthe zu hoch, weil sich gleichzeitig Tellurwasserstoff entwickelte. Die speciellen Bestimmungen der Oxydationsstufe des Vanadins lieferten als Verhältniß zwischen dem Sauerstoffgehalt des Pentoxyds zu dem der Verbindung im Mineral einmal 5 : 3, das zweite Mal 5 : 2,88; also ist wohl auch hier in Wirklichkeit nur  $\text{V}_2\text{O}_5$  vorhanden.

|            | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{V}_2\text{O}_5$ | $\text{FeO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}$ | Summe  |
|------------|----------------|-------------------------|------------------------|--------------|--------------|-----------------------|----------------------|----------------------|--------|
| 1 (gef.).  | 47,69          | 14,10                   | 20,56                  | 1,67         | 2,00         | 0,19                  | 7,59                 | 4,96                 | 98,76  |
| 2 (ber.).  | 49,38          | 14,09                   | 20,62                  | 1,64         | 1,83         | —                     | 7,55                 | 4,94                 | 100    |
| 3 (gef.).  | 57,15          | 19,94                   | 8,44                   | 3,51         | 2,87         | 0,94                  | 8,11                 | n. best.             | 100,96 |
| 4 (gef.).  | 55,77          | 19,46                   | 7,37                   | 4,52         | 2,49         | n. bestimmt           | "                    | "                    | —      |
| 5 (gef.).  | 57,81          | 19,46                   | 7,79 <sup>1)</sup>     | 3,51         | 2,52         | "                     | "                    | "                    | —      |
| 6 (corr.). | 56,74          | 19,62                   | 7,78                   | 3,84         | 2,88         | 0,94                  | 8,11                 | "                    | 99,64  |

<sup>1)</sup> Eine weitere Bestimmung ergab 7,51 Proc.

In 1. Spuren von  $\text{Li}_2\text{O}$ , in 3. bis 6. von  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{MnO}$ .

#### Titanate, Tantalate, Antimoniate.

Nach G. vom Rath (1) ist das als Granat, in reinen Würfeln krystallisirt, beschriebene Mineral von Pfisch kein Granat, sondern *Perowskit*.

J. L. Smith (2) analysirte *Tantalit*, der sich in Massen von Erbsengröße bis zum Gewicht von über 0,5 kg in ser-

(1) Zeitschr. Kryst. 29, 174. — (2) Sill. Am. J. [6] 25, 203.

setztem Granit an einer Stelle der Coosa County, Alabama, vor-  
 fand. Er bezeichnet diesen Ort als ersten Fundort für Tantalit  
 in Nordamerika, indem auch Er König's (1) Bestimmung des  
 Minerals von Nord Carolina bezweifelt.

| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | WO <sub>3</sub> | ZnO <sub>2</sub> | MnO  | FeO   | CuO  | Summe | Spec. Gew.       |
|--------------------------------|-----------------|------------------|------|-------|------|-------|------------------|
| 79,55                          | 1,10            | 0,87             | 3,72 | 13,51 | 0,89 | 99,74 | 7,805 bis 7,401. |

A. E. Nordenskiöld (2) nennt ein braunes, in grau-  
 weissen Hedyphan eingewachsenes und in der Combination  
 $O \infty O \infty O \infty$  (untergeordnet auch  $mOm$  und  $\infty On$ ) kry-  
 stallisirendes Mineral von Långban, Wermland, *Atopit*. Die Ana-  
 lyse bezieht Er auf die Formel  $R_2Sb_2O_7$ .

1. Mit Natriumcarbonat geschmolzen. — 2. Mit Wasserstoff reducirt. —  
 3. Mittel. — 4. Werthe der Formel.

|            | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | FeO  | MnO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | Summe  | Spec. Gew. |
|------------|--------------------------------|-------|------|------|------------------|-------------------|--------|------------|
| 1 (gef.).  | 72,61                          | 18,05 | 3,04 | 1,84 | —                | —                 | —      | 5,08       |
| 2 (gef.).  | —                              | 17,65 | 2,54 | 1,72 | 0,86             | 4,40              | —      |            |
| 3 (corr.). | 72,61                          | 17,85 | 2,79 | 1,58 | 0,86             | 4,40              | 100,04 | —          |
| 4 (ber.).  | 73,12                          | 17,51 | 2,71 | 1,50 | 0,84             | 4,32              | 100    | —          |

Spur von Arsen.

### Organoide.

H. R. Göppert (3) stellt Untersuchungen über die quan-  
 titativen Verhältnisse des *Bernsteins* an, indem Er von der Lei-  
 stungsfähigkeit der jetzigen Coniferen in der Harzproduction  
 ausgeht und das einstige mit Bernsteinbäumen vermuthlich be-  
 setzte Areal damit vergleicht. Er kommt zu dem Resultate,  
 daß bei einem jährlichen Bedarf von 150000 kg Bernstein der  
 Vorrath der Bernstein führenden Schichten noch über 28000 Jahre  
 ausreichen würde. Die Frage, ob der *Copal* recent oder wenig-  
 stens zum Theil fossil, ist nach Göppert noch eine offene.

(1) Vgl. JB. f. 1876, 1257. — (2) Im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 305;  
 Min. Petr. Mitth. [2] 2, 82; Jahrb. Min. 1878, 206. — (3) Jahrb. Min. 1878,  
 501; leider sind die Zahlen durch Druckfehler sehr entstellt.

J. von Schröckinger (1) nennt *Posepny* ein von Posepny in der Great-Western-Quecksilbergrube, Lake County, Californien, gesammeltes und von G. W. Dietrich chemisch untersuchtes Harz. Es kommt in Knollen auf Klüften vor, die mit Quarz und Quecksilber ausgefüllt sind, ist meist lichtgrün, enthält aber weisse und braungelbe Theilchen eingesprengt. Die Consistenz ist sehr verschieden, bald dickflüssig, bald hart. Die Gesamtmasse ergab 0,13 Proc. Asche und 4,2 Proc. bituminöses Wasser und liess sich durch Aether in einen löslichen (Nr. 1) und einen unlöslichen Theil (Nr. 2) spalten. Ersterer giebt die Formel  $C_{23}H_{28}O_4$  (Nr. 3). Ein vor Luftzutritt besonders geschütztes Stück ergab eine ozokeritähnliche Zusammensetzung (Nr. 4), und da Paraffin über  $140^\circ$  erhitzt Sauerstoff aufnimmt und mit Alkohol gekocht eine braune Substanz zurücklässt, welche eine der ätherischen Lösung des Posepnyts nahe chemische Zusammensetzung (Nr. 5) besitzt, so ist Schröckinger geneigt, das californische Harz als ein Oxydationsproduct des Ozokerits zu betrachten.

|             | 1.    | 2.    | 3.    | 4.    | 5.   |
|-------------|-------|-------|-------|-------|------|
| Kohlenstoff | 71,84 | 84,27 | 72,52 | 85,15 | 70,0 |
| Wasserstoff | 9,95  | 11,74 | 9,89  | 18,92 | 16,2 |
| Sauerstoff  | 18,21 | 3,99  | 17,59 | Spur  | 19,8 |
| Stickstoff  | 0,287 | —     | —     | —     | —    |

J. v. Schröckinger (2) belegt ferner zwei in zwei verschiedenen Kohlenflötzen der Kreideformation von Neudorf bei Mährisch-Trübau vorkommende Harze mit neuen Namen, *Muckit* und *Neudorfit*, obgleich der Analytiker, G. W. Dietrich, sie als Gemenge bezeichnet.

1. *Muckit* aus dem unteren Flötz; a. Analyse; b. Werthe der Formel  $C_{20}H_{20}O_2$ ; c. Analyse des blartigen Destillats. — 2. *Neudorfit* aus dem oberen Flötz; a. Analyse; ausserdem 1,5 bis 4,5 Proc. Asche und Spur von S; b. Werthe der Formel  $C_{15}H_{20}O_2$ .

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1877, 128; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 3, 236.  
— (2) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 887.

|     | C     | H     | O     | N    | Spec. Gew.      | Schmelzpunkt |
|-----|-------|-------|-------|------|-----------------|--------------|
| 1a. | 79,22 | 9,57  | 11,21 | —    | 1,0026          | 290 bis 310° |
| b.  | 80,00 | 9,84  | 10,66 | —    | —               | —            |
| c.  | 88,52 | 8,81  | 7,67  | —    | —               | —            |
| 2a. | 78,04 | 9,84  | 11,98 | 0,14 | 1,045 bis 1,060 | 280°         |
| b.  | 78,26 | 10,14 | 11,60 | —    | —               | —            |

L. Bombicci (1) beschreibt das Vorkommen des *Hatchettins* vom Monte Falo bei Savigno im Bolognesischen. Das Mineral scheidet sich bei 44° aus dem Petroleum aus und theilt nach Casali mit demselben die chemische Zusammensetzung aus 84 Proc. C und 16 Proc. H; spec. Gew. = 0,89 bei 15°. Auf Kalkspathkrystallen, die die Klüfte der eocänen Kalke überziehen, finden sich Aggregate doppeltbrechender Krystalllamellen des Hatchettins.

#### Mangelhaft bekannte Mineralien.

Verplanck Colvin (2) will nach einer uns allein zugänglichen kurzen Notiz ein natürlich vorkommendes „*Cyano-Nitride of Titanium*“ entdeckt haben.

A. E. Nordenskiöld (3) nennt *Thumasi* ein Mineral vom Berge Areskustan im Schweden, welches nach G. Lindström's Analyse die Zusammensetzung  $\text{CaSiO}_3 + \text{CaSO}_4 + \text{CaCO}_3 + 14 \text{H}_2\text{O}$  besitzt.

#### Pseudomorphosen.

E. Döll (4) fand folgende Pseudomorphosen: *Speiskobalt nach Schwerspath*; *Dechenit nach Bleiglans*; *Braunseisen nach*

(1) Im *Ausz. Zeitschr. Kryst.* 2, 506. — (2) Im *Ausz. Jahrb. Min.* 1878, 99. — (3) *Compt. rend.* 87, 818; im *Ausz. Zeitschr. Kryst.* 2, 327. — (4) *Verh. geol. Reichsanst.* 1878, 57; *Zeitschr. Kryst.* 2, 101.

*Beryll.* — Eine Pseudomorphose von *Lithiophorit*, vermuthlich nach *Lüvvit*, wurde bereits oben (1) erwähnt. — Nach G. Seligmann (2) sind die Formen der von Helland (3) als *Speckstein nach Augit* beschriebenen Pseudomorphose vielmehr rhombisch und zeigen die *Enstatitflächen*  $\infty P \infty$ ,  $\infty \bar{P} \infty$ ,  $\infty P$ ,  $\frac{1}{2} \bar{P} \infty$ ,  $P 2$ . — Ueber eine Pseudomorphose von *Quarz nach Kalkspath* siehe unter „Kalkspath“ (4).

K. Dalmer (5) untersuchte die bekannten *Feldspathpseudomorphosen* von der Wilhelmleite bei Ilmenau. Sie sind einem Quarzporphyr eingebettet, der gangförmig in Granit auftritt. Die Analysen 1 bis 3 beziehen sich auf stark zersetztes Material und zwar giebt 1 a das in Salzsäure und Natriumcarbonat Unlösliche, 1 b das Lösliche; 2 a und b sind die Resultate der Behandlung mit Schwefelsäure (a Unlösliches, b Lösliches), 3 die einer Gesamtaufschliessung durch Schmelzen mit Natriumcarbonat. Der Gesamtgehalt stellte sich wie folgt heraus: 46 Proc. kohlens. Calcium, 13 Proc. Eisenoxyd, 4,5 Proc. durch Salzsäure zersetzliches, 10 Proc. durch Schwefelsäure zersetzliches Silicat, 21 Proc. freie Kieselsäure. Die nähere Natur der Silicate ist unbestimmbar: sie lassen sich ihrer Zusammensetzung nach weder auf Pinitoid noch auf Kaolin beziehen. Die Zahlen unter 4 bis 6 (des Einzelnen mit derselben Bedeutung wie Nr. 1 bis 3) geben die Resultate der Untersuchung eines Exemplars, das nur aus Ocker zu bestehen schien, während factisch mehr Silicat vorhanden ist, als bei dem Exemplar, das zu den Analysen 1 bis 3 diente. Weitere Proben ergaben die Werthe Nr. 10 und 11. In gewisser Beziehung gegensätzlich verhalten sich Pseudomorphosen, welche einer Fundstelle entstammen, die ferner von der Granitgrenze liegt (Nr. 7 und 8): sie enthalten kein Calciumcarbonat. Es spricht dieß um so mehr für eine Zufuhr desselben aus den Plagioklasen des benachbarten Granits, als ja im Orthoklas selbst kein nennenswerther Calcium-

(1) Vgl. diesen JB. S. 1218. — (2) Zeitschr. Kryst. 2, 81. — (3) Vgl. JB. f. 1872, 1149. — (4) Vgl. diesen JB. S. 1220. — (5) Jahrb. Min. 1878, 225.

gehalt vorliegt. Zum Vergleich wurde noch eine Pseudomorphose aus dem Fassathal (Nr. 9) analysirt, die an kalte Salzsäure 17,56 Proc.  $\text{CaCO}_3$  und 6,77 Proc.  $\text{FeCO}_3$  abgab; vom Rest ist a in Schwefelsäure unlöslich, b löslich. In Betreff des Umwandelungsprocesses selbst ist Dalmer geneigt, anzunehmen (und stützt seine Ansicht durch eine Reihe von Experimenten), dass das Eisen als Dicarbonat zugeführt wurde, das Alkali der Feldspathe verdrängte und eine dem Pinitoid ähnliche Substanz bildete. Das durch spätere Oxydation gelieferte Eisenoxyd scheint einen Verlust von Thonerde durch Bildung löslicher basischer Aluminium- oder Aluminiumeisensilicate bewirkt zu haben. Woher das Calciumcarbonat eines Theils der Pseudomorphosen vermuthlich stammt, wurde schon erwähnt.

|     | $\text{SiO}_2$      | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{Mn}_2\text{O}_3$ | $\text{MgO}$       | $\text{K}_2\text{O}$ | X <sup>1)</sup> | Partial-Summe | Gesamt-Summe         |
|-----|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|----------------------|-----------------|---------------|----------------------|
| 1a. | 48,64 <sup>2)</sup> | 8,54                    | 1,10                    | —                       | Spur               | 2,19                 | —               | 60,47         | 100,59 <sup>3)</sup> |
| b.  | 4,98                | 2,38                    | 28,10                   | 1,75                    | 0,24               | 1,28                 | 6,54            | 40,12         |                      |
| 2a. | 39,72               | 0,68                    |                         | —                       | —                  | 0,55 <sup>4)</sup>   | —               | 40,95         | 99,48 <sup>4)</sup>  |
| b.  | 12,26               | 10,52                   | 28,92                   | 1,52                    | 0,31               | 3,06                 | 6,54            | 58,53         |                      |
| 3.  | 54,02               | 10,67                   | 32,02                   | 1,87                    | 0,28               | 4,25 <sup>5)</sup>   | 6,54            | —             | 100 <sup>6)</sup>    |
| 4a. | 31,15               | 12,80                   | 0,42                    | —                       | 0,31               | 2,62                 | —               | 47,30         | 98,51                |
| b.  | 4,22                | 2,26                    | 32,68                   | 2,88                    | 0,28               | 1,12                 | 7,82            | 51,21         |                      |
| 5a. | 18,58               | Spur                    | 0,70                    | —                       | 0,16               | 0,24 <sup>5)</sup>   | —               | 19,63         | 98,63                |
| b.  | 16,78               | 15,87                   | 32,20                   | 2,68                    | 0,25               | 3,40                 | 7,82            | 79,00         |                      |
| 6.  | 36,46               | 15,94                   | 32,54                   | 2,74                    | 0,54               | 3,92 <sup>5)</sup>   | 7,82            | —             | 100 <sup>6)</sup>    |
| 7.  | 33,44               | 20,84                   | 2,27                    | —                       | Spur               | 10,56 <sup>5)</sup>  | 2,90            | —             | 100                  |
| 8.  | 30,14               | 8,51                    | 4,02                    | 3,57                    | —                  | 1,40 <sup>5)</sup>   | 2,36            | —             | 100                  |
| 9a. | 36,98               | 9,01                    | —                       | —                       | —                  | 6,69 <sup>5)</sup>   | —               | 52,68         | —                    |
| b.  | nicht best.         | 8,90                    | 5,84 <sup>7)</sup>      | —                       | 0,58 <sup>8)</sup> | 2,10                 | 5,01            | —             | —                    |

<sup>1)</sup> Glühverlust. — <sup>2)</sup> Aus der Differenz bestimmt. — <sup>3)</sup> Das Original giebt 99,59 an (F. N.). — <sup>4)</sup> Das Original giebt 99,18 an (F. N.). — <sup>5)</sup> In Wirklichkeit ergiebt die Summierung 99,10 (F. N.). — <sup>6)</sup> Die Summierung ergiebt 99,96 (F. N.). — <sup>7)</sup> Hiervon 4,99 Proc.  $\text{FeO}$ . — <sup>8)</sup>  $\text{CaO}$  mit Spur von  $\text{MgO}$ .

|     | $\text{CaCO}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Mn}_2\text{O}_3$ | $\text{K}_2\text{O}^{1)}$ | X <sup>2)</sup> | Summe |
|-----|-----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------|-------|
| 10. | 11,86           | 2,78                    | 55,96          | 11,89                   | 0,22                    | 5,01                      | 2,78            | 100   |
| 11. | 64,12           | 4,96                    | 21,87          | 5,91                    | —                       | 1,62                      | 1,92            | 100.  |

<sup>1)</sup> Aus der Differenz. — <sup>2)</sup> Glühverlust.



# Chemische Geologie.

---

Allgemeines: Theorien; Bildung der Gänge; Metamorphismus; Methoden der Gesteinsanalyse.

T. Sterry-Hunt (1) bespricht das Verhältniß der *Atmosphäre zu den geologischen Vorgängen* auf dem festen Erdkörper. Er hält es für unmöglich, daß die gegenwärtig in den Carbonaten gebundene und die zu der Kohlenbildung verbrauchte Kohlensäure einst vollständig in der Atmosphäre enthalten gewesen sei. Indem Er berechnet, daß eine sich neu bildende Kalksteinschicht, in einer Mächtigkeit von 8,6 m die Erdoberfläche bedeckend, die gesammte jetzt in der Atmosphäre befindliche Kohlensäure zu ihrer Bildung absorbiren würde, und indem Er ferner annimmt, daß mindestens die 200 fache Menge von Carbonaten im Laufe der Zeiten abgelagert worden ist, bezeichnet Er die frühere Existenz solcher Massen von Kohlensäure in der Atmosphäre für unmöglich, da sie alles organische Leben zerstört haben würden. In der von Vulkanen und Metallen ausgehauchten Kohlensäure eine Quelle des Ersatzes zu finden, vermag Er deshalb nicht, weil Er diese als aus zer-

(1) Compt. rend. 87, 452.

setzten Carbonaten entstanden betrachtet, also nur als eine Rücklieferung früher der Atmosphäre entzogener Kohlensäure an dieselbe. So gelangt Er zur Annahme eines Ausgleichs entstehender Schwankungen in den Mengenverhältnissen der einzelnen atmosphärischen Bestandtheile durch *kosmischen* Bezug des Fehlenden, zur Annahme einer interplanetaren Atmosphäre, in der sich solche locale Veränderungen, wie die der irdischen Atmosphäre durch Entziehung der Kohlensäure, ähnlich auf das Ganze vertheilen, wie örtliche Schwankungen in der irdischen Atmosphäre selbst durch Mitleidenschaft der ganzen irdischen Atmosphäre ausgeglichen werden.

Von V. H. Hermite (1) liegt eine Fortsetzung (2) Seiner Studien über die Einheit der die geologischen Erscheinungen herbeiführenden Kräfte vor.

A. Daubrée (3) publicirt eine Reihe von Experimenten zur Erklärung der Entstehung der *Spalten* und *Verwerfungen*. Weitere Versuche (4) beziehen sich auf die *Wärmeentwicklung* im Innern der Gesteine durch mechanische Einwirkungen.

F. Sandberger (5) wies (im weiteren Verfolg (6) Seiner Studien über das Vorkommen der die *Gangminerale* zusammensetzenden Elemente in den Mineralien der Silicatgesteine) Cu im Glimmer des Basalts von Laach, Cu, Pb, Co und Sb in Rubellan von Schima, Cu und Co in Hornblende aus Tuff von Engen, Cu und Co im Pargasit, Co im vesuvischen Eisenglanze nach. Ferner fand Derselbe (7) Zinn in mehreren Lithiumglimmern (8).

J. Lemberg (9) liefert eine umfassende Arbeit über die *Gesteinsumbildungen* bei Predazzo und am Monzoni. Die große

(1) Compt. rend. 88, 391, 1207 u. 1281. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1855. — (3) Compt. rend. 88, 77, 283, 428, 738, 864 u. 928. — (4) Compt. rend. 88, 1047 u. 1104. — (5) Jahrb. Min. 1878, 291. — (6) Vgl. JB. f. 1877, 1855. — (7) Berg- u. hüttenm. Zeit. 37, 202. — (8) Vgl. auch die von Sandberger veranlaßte Arbeit Killing's, diesen JB. unter Gneiß, sowie Cossa's Aufsatz über die Alaune, diesen JB. S. 1225. — (9) Zeitschr. geol. Ges. 29, 457.



Anzahl der beigegebenen Analysen (gegen 100) zwingt uns wegen Raummangels auf das Original zu verweisen.

Thoulet (1) schlägt eine Methode der *mechanischen Analyse* der Gesteine vor, die auf die Differenzen im spec. Gew. der gesteinsbildenden Mineralien gegründet ist. Zu dem Zwecke bringt Er unter Anwendung einer Reihe von Vorsichtsmafsregeln (Entfernung der anhängenden Luftbläschen u. s. w.) das gewogene Gesteinspulver in eine Lösung von Jodquecksilber in Jodkalium. Diese Lösung, welche in concentrirtem Zustande bei 11° ein spec. Gew. = 2,77 besitzt, wird zunächst nur diejenigen Mineralspecies untersinken lassen, welche ein höheres spec. Gew. besitzen, während die übrigen sich erst senken, wenn die Lösung (wiederum unter Anwendung von Vorsichtsmafsregeln, hinsichtlich deren wir auf das Original verweisen müssen) durch Zusatz von Wasser verdünnt wird. Als Probe der Zuverlässigkeit Seiner Methode giebt Thoulet die Analyse eines Granits, welche 3,9 bis 4,1 Proc. Glimmer, 40 bis 42 Proc. Quarz und 56 bis 54 Proc. Feldspath (Summe 99,9 bis 100,1) ergab.

---

#### Untersuchungen einzelner Gesteine.

K. Killing (2) setzt Hebenstreit's (3) Arbeit über Schwarzwälder Urgesteine fort, indem Er Bauschanalysen des körnigstreifigen *Gneißes* lieferte, dessen Mineralbestandtheile schon Hebenstreit untersuchte, sowie auch die übrigen local eng mit dieser Varietät verknüpften Gneißabarten analysirte.

1. Körnigstreifiger Gneiß, frisch. — 2. Derselbe, sersetzt. — 3. Mineral den Schwerspath der durchsetzenden Gänge bedeckend und vermuthlich aus dem Nebengesteine herrührend. — 4. Schieferiger Gneiß, frisch. — 5. Derselbe, halb sersetzt. — 6. Dem Hygrophilitt verwandtes Mineral aus einem

(1) Compt. rend. 33, 454. — (2) Inauguraldissertation, Würzburg 1871.  
— (3) Vgl. JB. f. 1877, 1857.

Dem Gneiß Nr. 4. und 5. vollkommen ähnlichen aus dem Freiersbachthal bei Petersthal. — 7. Gneiß Nr. 4, vollkommen verwittert.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO  | BaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------------------|-------------------|------------------|
| 1. | 73,29            | 13,88                          | 0,75                           | 1,71 | 2,85 | 0,36 | 0,84 | 1,95             | 3,98              | 0,77             |
| 2. | 70,52            | 16,17                          | Spur                           | 2,71 | 0,84 | 0,28 | 0,59 | 4,74             | 1,78              | 3,29             |
| 3. | 47,73            | 38,09                          | —                              | —    | 1,85 | —    | 0,98 | —                | —                 | 12,38            |
| 4. | 70,81            | 14,99                          | 1,98                           | 3,22 | 1,92 | 0,28 | 1,15 | 1,08             | 5,16              | 0,94             |
| 5. | 61,73            | 16,93                          | 0,81                           | 5,82 | 1,19 | 0,18 | 0,74 | 6,77             | 3,88              | 2,11             |
| 6. | 48,60            | 32,82                          | —                              | 2,76 | 0,84 | —    | 2,37 | 4,08             | 1,82              | 3,83             |
| 7. | 53,44            | 21,71                          | 4,81                           | 3,54 | 0,13 | 0,20 | 0,86 | 2,93             | 0,86              | 7,92.            |

Außerdem in Nr. 1 : 0,37 Proc. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 0,0056 Proc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Spuren von Cl, Fl, Cu, Co, Pb, Bi. — In Nr. 2 : 0,36 Proc. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; Spuren von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cl, Fl, Cu, Co und organischer Substanz. — In Nr. 3 : Spur von organischer Substanz. — In Nr. 4 : 0,006 Proc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Spuren von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cl, Fl, Cu, Pb, Bi, Co. — In Nr. 5 : 0,36 Proc. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; Spuren von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cl, Fl, Cu, Co. — In Nr. 7 : Spuren von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Cl, Cu, Co, Li.

Summen : 1. = 100,60; 2. = 101,03; 3. = 101,03; 4. = 101,436; 5. = 100,47; 6. = 101,62; 7. = 100,90.

Spec. Gew. : 1. = 2,72; 4. = 2,76; 5. = 2,79.

Aus diesen Daten und den Hebenstreit'schen Analysen der componirenden Mineralspecies berechnet Killing Nr. 1 zu 29,95 Proc. Natronorthoklas (1), 27,27 Proc. Oligoklas, 8,94 Proc. Glimmer, 33,56 Proc. Quarz und 0,81 Proc. Apatit; Nr. 4 zu 41,75 Proc. Natronorthoklas (1), 19,63 Proc. Oligoklas, 12,73 Proc. Glimmer, 27,50 Proc. Quarz und 2,28 Proc. Magneteisen. Ferner bestimmte Er durch Verarbeitung einer größeren Masse von Material einige der in geringeren Mengen in dem von Hebenstreit (2) analysirten *Glimmer* vorkommenden Stoffe und fand :

| Fl   | PbO   | CuO   | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CoO     |
|------|-------|-------|--------------------------------|---------|
| 0,28 | 0,028 | 0,070 | 0,0056                         | 0,0094. |

Hieraus berechnet Er, daß bei vollständiger Verwitterung aus einem cbm Gneiß entstehen könnte :

|    | Bleiglanz | Kupferkies | Schwerspath | Fluspath   |
|----|-----------|------------|-------------|------------|
| 1. | 92,48 g   | 383,96 g   | 10608,00 g  | 1332,80 g  |
| 4. | 133,17 g. | 564,62 g   | 9884,00 g   | 1959,60 g. |

(1) Vgl. Anmerkung (5) im JB. f. 1877, 1857. — (2) Analyse Nr. 6 im JB. f. 1877, 1857 u. 1858.

A. v. Lasaulx (1) analysirte den in Salzsäure löslichen Theil eines Gesteins von Kürenz bei Trier, das gleichzeitig Hornblende und Augit neben Plagioklas führt und das Er deshalb als *Diabas-Diorit* anführt :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO | CaO  | MgO   | X <sup>1)</sup> | Summe |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------|-------|-----------------|-------|
| 85,78            | 15,82                          | 22,56                          |     | 3,82 | 18,26 | 9,81            | 100.  |

<sup>1)</sup> Differenz (K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O).

Dieser 42,23 Proc. betragende Antheil des Gesteins ist im Wesentlichen ein aus der Zersetzung der Hornblende und des Augits hervorgegangener Viridit. Der Rest ist vorwiegend Plagioklas, neben 10,63 Proc. durch Essigsäure ansziehbares Carbonat. Im Uebrigen enthält die Arbeit über die Eruptivgesteine im Gebiete der Saar und Mosel keine analytischen Belege.

Derselbe (2) publicirt Beschreibungen des mikroskopischen Befunds mehrerer irischer Gesteine (*Diabasporphyr*, *Olivin-gabbro*, *metamorphische* und *eruptive Gesteine* aus dem Silur). Analysen sind außer der eines Trachyts (3) der Arbeit nicht beigegeben. — Nach L. Beauregard (4) enthält ein dem schlesischen Vorkommen sehr ähnlicher *Forellenstein* (Olivin-gabbro) von Langenlois :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO   | MgO   | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------|------------------|-------------------|------------------|
| 46,71            | 22,28                          | 0,79                           | 5,46 | 11,69 | 10,80 | 0,15             | 1,70              | 1,15.            |

Summe = 100,18; spec. Gew. = 3,017.

E. Geinitz (5) liefert mikroskopische Untersuchungen einiger *Variolite* aus dem Dorathale bei Turin.

E. R. Riefls (6) untersuchte den *Eklogit* mikroskopisch. Der chemische Inhalt der Arbeit beschränkt sich auf die Discussion der vorhandenen Analysen der Eklogite und ihrer Bestandtheile. — M. Schuster (7) analysirte den Eklogit von

(1) Separatabdruck aus Verh. d. naturhist. Vereins der Rheinlande und Westphalens. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 410. — (3) Vgl. diesen JB. unter „Trachyt“. — (4) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 369. — (5) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 186. — (6) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 165 u. 181. — (7) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 368.

Altenburg, Niederösterreich, mit deutlich erkennbarem Granat und Omphacit als Gemengtheilen :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO   | MgO   | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|-------|------------------|-------------------|------------------|
| 48,89            | 14,46                          | 2,00                           | 7,15 | 18,76 | 12,21 | 0,17             | 1,75              | 0,40             |

Summe = 100,79; spec. Gew. = 3,35.

E. Boricky (1) beschreibt die Gesteine einer Felswand bei Libsitz, 13 km nördlich von Prag. In der Hauptmasse (Nr. 1), welche Boricky als *dioritischen Amphibolit* bezeichnet, treten untergeordnet pyritreiche *Schieferpartien* (Nr. 2), sowie *Quarzporphyr* (Nr. 3 und Nr. 4) in Gängen auf, sowie als jüngstes Ganggestein ein glimmerreiches Mineralaggregat, für welches Boricky den Namen *Glimmerpikrophyr* (Nr. 5) einführt.

1. Dioritischer Amphibolit; außer Chlorit und Epidot 87 Proc. Hornblende, 24 Proc. Eisenkies, 22 Proc. Feldspath (15 Proc. Natron- und 7 Proc. Kalifeldspath) und 16 Proc. Quarz enthaltend. Analysirt von Boricky.

2. Schiefer. Analysirt von Klvana.

3. Dichter graugrüner Quarzporphyr, frei von Einsprenglingen; aus 56 Proc. Quarz und Glas, 15 Proc. Epidot, 18 Proc. Orthoklas, 8 Proc. Kaolin und 8 Proc. eines vielleicht der Andalusitgruppe angehörigen Aluminiumsilicats bestehend. Analysirt von B. Plaminek.

4. Grünlich- und gelblichgrauer Quarzporphyr, arm an Einsprenglingen; aus 88 Proc. Quarz und Glas, 26,5 Proc. Natron-, 25 Proc. Kalifeldspath, 8 Proc. Epidot, 2 Proc. Kalkspath, 1,5 Proc. Magnet Eisen und Eisenkies bestehend. Analysirt von B. Plaminek.

5. Glimmerpikrophyr, zu 28 Proc. Phlogopit, 27 Proc. Kieselsäure und Glas, 24 Proc. Augit, 6 Proc. Olivin, 6 Proc. Magnet Eisen, 6 Proc. Gibbsit, 2 Proc. Apatit und 2 Proc. Kalkspath berechnet; a. in Salzsäure löslich (52,76 Proc.), b. unlöslich, c. Gesamtanalyse. Analysirt von B. Plaminek.

|     | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MnO  | CaO   | MgO   |
|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------|-------|
| 1.  | 50,42            | 5,65                           | 17,52 <sup>1)</sup>            | —    | Spur | 8,59  | 5,92  |
| 2.  | 36,81            | 3,41                           | 16,41 <sup>1)</sup>            | —    | —    | 15,90 | 3,99  |
| 3.  | 77,16            | 18,81                          | —                              | 2,38 | 0,06 | 2,81  | 0,27  |
| 4.  | 75,76            | 12,24                          | —                              | 2,06 | 0,44 | 2,51  | 0,29  |
| 5a. | 36,46            | 14,82                          | 7,17                           | 6,16 | 1,19 | 7,21  | 13,89 |
| b.  | 59,96            | 10,80                          | 3,13                           | —    | 1,51 | 9,68  | 7,58  |
| c.  | 47,56            | 12,69                          | 5,26                           | 3,85 | 1,84 | 8,88  | 10,91 |

<sup>1)</sup> Zum Theil als FeS<sub>2</sub> und FeO.

(1) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 493.

|     | Na <sub>2</sub> O  | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CO <sub>2</sub> | S        | H <sub>2</sub> O | Summe  |
|-----|--------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|----------|------------------|--------|
| 1.  | nicht bestimmt     |                  | —                             | Spur            | 12,73    | 1,34             | —      |
| 2.  | "                  | "                | —                             | 4,78            | n. best. | 3,95             | —      |
| 3.  | 2,14 <sup>1)</sup> |                  | Spur                          | Spur            | Spur     | 1,37             | 100    |
| 4.  | 3,13               | 4,23             | —                             | 0,83            | "        | Spur             | 101,48 |
| 5a. | 3,94               | 3,08             | 1,73                          | 1,67            | —        | 2,27             | 99,58  |
| b.  | 0,54               | 4,99             | —                             | —               | —        | 2,03             | 99,73  |
| c.  | 2,33               | 3,98             | 0,91                          | 0,88            | —        | 2,16             | 99,65  |

<sup>1)</sup> Aus der Differenz bestimmt.

In Nr. 1 Spuren von TiO<sub>2</sub> und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A. v. Lasaulx (1) publicirt die von Bettendorf ausgeführte Analyse eines an Tridymit reichen *Quarztrachyts* vom Tardree Mount, Grafschaft Antrim, Irland :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | Summe |
|------------------|-----------------------------------------------------------------|------|------------------|-------------------|-------|
| 64,66            | 20,03                                                           | 1,21 | 8,61             | 5,44              | 99,95 |

Im Zusammenhalt mit dem mikroskopischen Befund weist dies auf 62 Proc. Sanidin und 38 Proc. Quarz und Tridymit hin. Im Sanidin sind ziemlich genau äquivalente Mengen von Kalium und Natrium vorhanden. — S. de Luca (2) wies Lithium als Sulfat in den Wässern, sowie in den erdigen Zersetzungsproducten der trachytischen Gesteine der Solfatara von Puzos nach. — F. Fouqué und M. Levy (3) besprechen eine Reihe perlsteinähnlicher Modificationen verschiedener Gesteine und erhielten bei Einwirkung von Fluorwasserstoff auf kohlen. Calcium perlitähnliche Massen auf künstlichem Wege. — A. v. Könen (4) beschreibt einen *Bimssteinsand*, der durch Eisenbahnarbeiten in einer Mächtigkeit von etwa 0,5 m bei Launsbach an der Strecke Lollar-Wetzlar bloßgelegt worden war. Die von Wachendorff ausgeführte Analyse ergab :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | CaO | MgO | H <sub>2</sub> O |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|-----|-----|------------------|
| 54,5             | 22,5                           | 3,2                            | 4,9              | 4,1               | 1,5 | 0,4 | 9,4              |

(1) Min. Petr. Mitth. [2] II, 410. — (2) Compt. rend. 33, 174. — (3) Compt. rend. 33, 771. — (4) Separatabdruck aus den Sitzungsber. d. Ges. zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften zu Marburg.

C. Dölter's (1) Arbeit über die Producte des Vulcans Monte Ferru auf Sardinien haben wir folgende Gesteinsanalysen zu entnehmen :

1. *Sanidin-Plagioklas-Trachyt*. — 2. *Sanidin-Augit-Trachyt*. — 3. *Phonolith*. — 4. *Olivinfreier Plagioklas-Basalt*. — 5. *Olivin-Plagioklas-Basalt*. — 6. *Leucitbasalt*. — 7. *Olivinknollen aus Leucitbasalt*, von Maly analysirt.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | X <sup>1)</sup> | Summe               |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------------------|-------------------|-----------------|---------------------|
| 1. | 57,01            | 30,81                          | 4,13                           | 2,91  | 1,23  | 6,30             | 5,92              | 1,41            | 99,73               |
| 2. | 55,11            | 20,90                          | 6,11                           | 3,54  | 1,21  | 7,52             | 5,81              | 1,04            | 100,74              |
| 3. | 53,95            | 23,82                          | 2,68                           | 0,99  | 0,55  | 5,79             | 10,03             | 1,89            | 99,70               |
| 4. | 52,27            | 21,01                          | 9,10                           | 9,18  | 5,22  | 0,65             | 2,15              | 0,91            | 100,49              |
| 5. | 45,51            | 18,01                          | 15,75                          | 8,11  | 5,99  | 0,88             | 4,60              | 0,92            | 99,77               |
| 6. | 42,30            | 13,22                          | 17,30                          | 11,01 | 6,66  | 2,93             | 1,31              | 0,55            | 100,28              |
| 7. | 43,77            | —                              | 0,61                           | Spur  | 29,21 | —                | —                 | —               | 98,49 <sup>2)</sup> |

1) Glühverlust. — 2) Einschließlich 24,90 Proc. FeO.

In allen Spuren von Mn; von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in 1, 2, 4, 5 und 6; von SO<sub>2</sub> in 3; von TiO<sub>2</sub> in 5 und 6.

A. Koch (2) publicirt die von F. Koch ausgeführte Analyse des *Andesits* vom Aranyer Berge, Siebenbürgen. Der Mineral-einschlüsse dieses Gesteins wurde oben gedacht (3).

1. Frisch, aschgrau; spec. Gew. = 2,68; in Salzsäure löslich 6,304 Proc.  
— 2. Verwittert, röthlich; spec. Gew. = 2,60; in Salzsäure löslich 8,0 Proc.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | X <sup>1)</sup> |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------------------|------------------|-----------------|
| 1. | 61,62            | 18,95                          | 5,73                           | 0,77 | 6,21 | 0,41 | 2,12              | 2,50             | 0,31            |
| 2. | 60,45            | 19,12                          | 5,87                           | 1,00 | 5,90 | 1,09 | 3,40              | 3,12             | 0, 3.           |

1) Glühverlust.

Summen : 1. = 98,62; 2. = 99,98.

Nach F. Salzer (4) enthält ein Andesit mit porphyrisch ausgeschiedenem Feldspath und Glimmer von Gleichenberg, Steiermark :

| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|------------------|-------------------|------------------|
| 60,25            | 19,51                          | 3,07                           | 2,06 | 5,89 | 2,11 | 4,33             | 3,72              | 0,61.            |

Summe = 101,55; spec. Gew. = 2,66.

(1) Separatabdruck aus den Denkschriften der Wiener Academie. — (2) Min. Petr. Mitth. [3] II, 337. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1212, 1214, 1271. — (4) Min. Petr. Mitth. [2] II, 370.

J. H. Kloos (1) publicirt in einer Arbeit über die Geologie des Columbia-Flusses, Nordamerika, die von Jannasch angestellten Analysen eines olivinhaltigen Augitandesits vom Mount Hood :

|              | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | Summe   |
|--------------|------------------|--------------------------------|------|------|------|------------------|-------------------|---------|
| 1. (gef.).   | 57,22            | 19,28                          | 6,81 | 8,42 | 4,85 | 0,88             | 4,16              | 101,67  |
| 2. (gef.).   | 56,07            | 20,27                          | 6,77 | 8,29 | 3,88 | 1,09             | 4,30              | 100,57  |
| 3. (Mittel). | 56,64            | 19,75                          | 6,79 | 8,35 | 4,11 | 0,98             | 4,18              | 100,80. |

F. Sandberger (2) liefs *Dolerit* und *Basalt* vom Schloßberg bei Schwarzenfels, Hessen, analysiren, um die von Ihm(3) behauptete mineralogisch-chemische Verschiedenheit des Dolerits und Basaltes zu beweisen. Den Lagerungsverhältnissen nach ist der Basalt das ältere Gestein (Analyse Nr. 1, von E. v. Gerichten). Die spätere Doleriteruption lieferte nur wenig festes Material (Analyse Nr. 2, von E. v. Gerichten), aber sehr mächtige Schlackenagglomerate. Die letzteren bestehen aus Bomben verschiedener Gröfse, deren gröfsere im Innern fast ganz entglast sind, während in den kleineren (Analyse Nr. 3, von Zeitzschel) die Glasmasse vorherrscht.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO      | MnO  | MgO   | CaO   | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O | Summe               |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|------|-------|-------|------------------|-------------------|------------------|---------------------|
| 1. | 38,98            | 6,60                           | 10,60                          | 8,63     | 0,48 | 12,67 | 11,57 | 4,12             | 3,01              | 1,47             | 93,96               |
| 2. | 50,31            | 18,55                          | 10,79                          | 5,99     | 0,48 | 2,88  | 7,18  | 4,24             | 1,83              | 0,91             | 99,40 <sup>1)</sup> |
| 3. | 52,78            | 16,10                          | 13,02                          | n. best. |      | 5,99  | 8,34  | 1,95             | 1,41              | n. best.         | 99,54.              |

<sup>1)</sup> Einschließlich 1,29 Proc. Phosphorsäure, von der in 1. und 3. nur Spuren nachweisbar waren. Ferner in allen Proben Spuren von Titansäure.

In Salzsäure löslich 1. = 84,56 Proc.; 2. = 17,48 Proc.

Spec. Gew. : 1. = 3,0; 2. = 2,88; 3. = 2,77.

Auf Grund der Resultate dieser chemischen und der mikroskopischen Untersuchung werden der Basalt als ein Gemenge von Plagioklas (Labrador?), Augit, Magneteisen und Olivin, der Dolerit als ein solches von Andesin, Sanidin, Augit, Titan-eisen und Olivin gedeutet und die Bestandtheile des steinigen

(1) Min. Petr. Mitth. [2] 1, 404. — (2) Jahrb. Min. 1878, 22; die Analysen unter Berücksichtigung späterer von F. Sandberger (Min. Petr. Mitth. [2] 1, 284) publicirten Correcturen. — (3) Vgl. JB. f. 1873, 1221.

Doleritglases (Nr. 3) zu 21,5 Proc. Andesin, 5,7 Proc. Olivin, 5,8 Proc. Titaneisen, 14,0 Proc. Sanidin und 53,0 Proc. einer alkalfreien Glasmasse berechnet. — H. Bücking (1) bestimmte mehrere Gesteine der Rhön und des Westerwaldes als *Augitandesite* und kritisirt die von Sandberger angegebenen Unterscheidungsmerkmale zwischen Dolerit und Basalt als in Wirklichkeit nicht vorhanden. Namentlich ist nach Ihm der Kieselsäuregehalt der Dolerite ein höherer (45,43 bis 46,06 Proc.) als die oben reproducirte Analyse (Nr. 1) angiebt. Ebenso wenig liefse sich der Gehalt an Titaneisen oder an Magneteisen zur Definition benutzen und auch die Altersunterschiede seien mindestens nicht allgemein. F. Sandberger (2) beharrt auf seinen Bestimmungen, worauf H. Bücking (3) erwidert. — P. Trippke (4) liefert Beiträge zur Kenntniß der schlesischen Basalte und ihrer Mineralien. Da die Arbeit in chemischer Hinsicht nur die Discussion älterer Basaltanalysen enthält, können wir uns mit der Notiz begnügen, daß sich unter 18 untersuchten Basalten Schlesiens 15 als Plagioklasbasalte, 2 als Nephelinbasalte und 1 als Nephelinit herausstellte. Einige näher besprochene Mineralien wurden oben (5) erwähnt. — M. Schuster (6) untersuchte Auswürflinge im Basalttuff von Reps, Siebenbürgen, mikroskopisch.

S. Pfaff (7) analysirte die unlöslichen Bestandtheile verschiedener *Kalksteine* und *Dolomite*.

1. Devonischer Marmor von Schuppach, Nassau. — 2. Bergkalk von Visé, Belgien. — 3. Muschelkalk von Schweinfurt. — 4. Jurakalk, Solenhofen. — 5. Kreide.

A. bei 100° getrocknet; B. gegläht.

(1) Min. Petr. Mitth. [3] II, 1 u. 101. — (2) Min. Petr. Mitth. [2] I, 280. — (3) Min. Petr. Mitth. [2] I, 538. — (4) Zeitschr. geol. Ges. 33, 145; im Auss. Zeitschr. Kryst. 3, 98. — (5) Vgl. diesen JB. 8. 1248 u. 1256. — (6) Min. Petr. Mitth. [2] I, 318. — (7) Inauguraldissertation, Erlangen.



|     | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | CaO  | K <sup>1)</sup> | Y <sup>2)</sup> | Summe | Z <sup>2)</sup> |
|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|-----------------|-------|-----------------|
| 1A. | 72,65            | 13,61                          | 5,07                           | 1,68 | 3,14 | 3,90            | 100             | }     | 2,34            |
| B.  | 75,60            | 14,16                          | 5,27                           | 1,70 | 3,27 | —               | 100             |       |                 |
| 2A. | 62,98            | 19,48                          | 6,74                           | 2,18 | 2,92 | 5,75            | 100             | }     | 0,409           |
| B.  | 66,82            | 20,67                          | 7,15                           | 2,26 | 3,10 | —               | 100             |       |                 |
| 3A. | 82,17            | 9,18                           | 3,51                           | 0,43 | 1,46 | 3,25            | 100             | }     | 11,12           |
| B.  | 84,93            | 9,49                           | 3,68                           | 0,44 | 1,51 | —               | 100             |       |                 |
| 4A. | 56,24            | 18,70                          | 10,09                          | 1,94 | 3,48 | 9,60            | 100             | }     | 2,25            |
| B.  | 62,21            | 20,69                          | 11,16                          | 2,15 | 3,79 | —               | 100             |       |                 |
| 5A. | 58,11            | 18,28                          | 9,25                           | 1,68 | 2,68 | 10,00           | 100             | }     | 0,76.           |
| B.  | 64,57            | 20,31                          | 10,28                          | 1,87 | 2,97 | —               | 100             |       |                 |

<sup>1)</sup> Alkalien. — <sup>2)</sup> Gährungsverlust (Wasser und organische Substanz). — <sup>2)</sup> Gehalt der Proben an unlöslichen Bestandtheilen in Procenten.

Aus diesen Resultaten im Vergleich mit der Zusammensetzung der Lösungsrückstände anderer Gesteine, des Tiefseeschlammes und der schwebenden Theile der Flüsse schließt Pfaff, daß es sich auch bei den unlöslichen Rückständen der Kalke um mechanisch beigemengtes Material handelt. — Ferner wurden Dolomite der fränkischen Schweiz untersucht. Die Proben entstammen sämmtlich einem etwa 20 m hohen Felsen bei Streitberg und zeigen die innige Verquickung kalkreicher und dolomitischer Parteen. Nr. 1 bis 4, 5 bis 8, 9 bis 12, 13 bis 16 sind nämlich je einer Lage in kurzer horizontaler Entfernung (höchstens 1 Fuß) entnommen.

|                   | 1.    | 2.    | 3.    | 4.    | 5.    | 6.    | 7.    | 8.     |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| CaCO <sub>3</sub> | 100   | 64,60 | 62,26 | 60,86 | 98,79 | 78,20 | 62,82 | 59,14  |
| MgCO <sub>3</sub> | Spur  | 35,40 | 37,74 | 39,64 | 1,21  | 21,80 | 37,18 | 40,86  |
|                   | 9.    | 10.   | 11.   | 12.   | 13.   | 14.   | 15.   | 16.    |
| CaCO <sub>3</sub> | 99,03 | 80,56 | 69,73 | 60,40 | 98,43 | 91,29 | 67,37 | 59,90  |
| MgCO <sub>3</sub> | 0,97  | 19,44 | 30,27 | 39,60 | 1,57  | 8,71  | 32,63 | 40,10. |

Die Zusammensetzung der Rückstände der Kalke und der Dolomite ist eine im Wesentlichen übereinstimmende, wie die Analyse eines Dolomits und seines Lösungsrückstandes im Vergleiche zu den oben gegebenen Zahlen zeigt :

| CaCO <sub>3</sub> | MgCO <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | X <sup>1)</sup> | Summe |
|-------------------|-------------------|--------------------------------|-----------------|-------|
| 56,13             | 42,30             | 0,56                           | 1,01            | 100.  |

<sup>1)</sup> Unlöslicher Rückstand.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | <u>CaO MgO</u> | X <sup>1)</sup> | Y <sup>2)</sup> | Summe |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-------|
| A. | 64,84            | 15,47                          | 7,10                           | 1,52           | 3,82            | 8,25            | 100   |
| B. | 70,67            | 16,86                          | 7,74                           | 1,65           | 3,08            | —               | 100.  |

A. Bei 100° getrocknet. — B. Geglüht.

1) Alkalien. — 2) Glühverlust.

Die Menge des Rückstandes bleibt aber bei den Dolomiten hinter dem des Rückstands der Kalke zurück. So ergaben 5 Kalke 0,94; 1,09; 1,15; 1,27 und 1,16; im Mittel 1,12 Proc., 4 Kalke 1,70; 1,56; 2,17; 1,46; im Mittel 1,72 Proc. Rückstand. Pfaff glaubt diese Erscheinung wesentlich auf Herabminderung des relativen Gehalts an Rückstand durch die Zufuhr von Magnesia zurückführen zu müssen und erblickt in diesen Differenzen einen indirecten Beweis für die Entstehung des Dolomits aus Kalkstein durch Infiltration von Magnesia. — E. v. Raumer (1) liefert eine Arbeit über die *fränkischen Liasgesteine*, welcher wir folgende Analysen entnehmen :

1. Kalkiger Quarassandstein, Lias  $\alpha$  und  $\beta$ . — 2. Grauer bröckeliger Thon mit concentrisch-schaligen eisenschüssigen Concretionen, Lias  $\gamma$ . — 3. Grauer, bituminöser, thoniger Mergel, Lias  $\delta$ . — 4. Mergeliger Kalkstein, Bänke in Nr. 3 bildend. — 5. Posidonienschiefer, Lias  $\epsilon$ . — 6. Jurensismergel, Lias  $\zeta$ , durch Einschwemmungen mit einem thonreicheren Gesteine gemengt.

|    | SiO <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | <u>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u> | CaO   | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O |
|----|------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------|-------|------|------------------|-------------------|------------------|
| 1. | 27,54            | 26,82           | 10,04                                                          | 26,46 | 3,28 | 0,16             | 0,80              | 2,85             |
| 2. | 58,45            | 0,95            | 26,07                                                          | 0,97  | 1,09 | 1,37             | 0,99              | 8,80             |
| 3. | 48,55            | 7,49            | 18,48 5,98                                                     | 10,12 | 0,82 | 2,77             |                   | 9,67             |
| 4. | 14,61            | 82,15           | 3,14 4,34                                                      | 41,86 | 0,72 | 0,14             | 0,08              | 2,78             |
| 5. | 15,28            | 22,15           | 9,78                                                           | 29,53 | 0,59 | 0,72             | 0,40              | 9,42             |
| 6. | 55,19            | 11,24           | 3,11 4,46                                                      | 14,98 | 0,17 | 0,13             | 0,08              | 8,89.            |

Außerdem in 1 : 0,02 Proc. HCl; 1,75 Proc. FeO; Spuren von Li, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. — In 2 : 0,14 Proc. H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; 0,01 Proc. FeS<sub>2</sub>; Spuren von Li und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — In 3 : 0,17 Proc. C; 0,08 Proc. FeS<sub>2</sub>; Spuren von HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Li. — In 4 : 0,27 Proc. Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Spuren von C, Li und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — In 5 : 11,00 Proc. C; 0,81 Proc. H; 0,03 Proc. HCl; 0,04 Proc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,31 Proc. FeS<sub>2</sub> und Spur von H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. — In 6 : 1,15 Proc. C; Spuren von HCl und H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.  
Summen : 1. = 99,17; 2. = 98,84; 3. = 99,08; 4. = 99,54, 5. = 100 : 6. = 99,40.

(1) Inauguraldissertation; Erlangen 1878.

## Emanationen.

A. Cossa (1) analysirte *Gas*, das sich in einer 3 m tiefen Grube auf der Insel Vulcano aus Wasser, welches die Grube theilweise erfüllte, in großen und zahlreichen Blasen entwickelte (Nr. 1 und 2). Zum Vergleich mit diesen aus dem Jahre 1877 stammenden Analysen seien solche 1856 von Deville ausgeführte desselben Gases (Nr. 3 bis 5) beigelegt:

|                 |      |      |      |      |       |
|-----------------|------|------|------|------|-------|
| CO <sub>2</sub> | 78,0 | 80,0 | 86,0 | 88,0 | 86,0  |
| O               | 0,5  | 0,6  | 0,4  | 0,0  | 0,0   |
| N               | 21,5 | 19,4 | 18,6 | 17,0 | 14,0. |

## Wasseruntersuchungen.

C. Meymott Tidy (2) liefert eine ausführliche Kritik der *Methoden zur Bestimmung des Gehalts der Wässer an organischen Substanzen*. A. H. Downes und Th. P. Blunt (3) fügen ergänzende Bemerkungen bei.

L. Dieulafait (4) untersuchte *Meerwasser* auf seinen Gehalt an Ammoniaksalzen und fand an der französischen Mittelmeerküste 0,22 mg, im Golf von Bengalen 0,13 mg und an der Küste von Cochinchina 0,36 mg H<sub>3</sub>N im l. Concentriert sich das Meerwasser, so unterliegen auch die Ammoniaksalze der Concentration (wenn auch nicht in gleich hohem Grade als die übrigen gelösten Stoffe, da ein Theil in die Atmosphäre verdunstet) und erscheinen besonders aufgehäuft in dem dunkel gefärbten vegetabilienreichen Schlamm, den solche Wässer absetzen. So bilden sich in den Salzteichen dreierlei Absätze: reiner Gyps mit 1,6 mg, durch Gypskrystalle und sonstige Verunreinigungen trübe Mutterlauge mit 3,4 mg und schwarzer

(1) Gazz. chim. ital. 1878, 244. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 9, 500; Chem. News 33, 288. — (3) Chem. News 33, 296. — (4) Compt. rend. 93, 1470; vgl. JB. f. 1877, 1870.

Schlamm mit 8,3 mg  $H_2N$  im kg. Mit diesen recent sich bildenden Absätzen vergleicht nun Dieulafoy die Bestandtheile der Gypslager früherer Formationen und weist im reinen Gyps 0,8 bis 3,2 mg, im grauen Gyps 2,4 bis 6,2 mg und in den begleitenden dunkeln Thonen 10,6 bis 18,0  $H_2N$  im kg nach. Durch Auslaugung solcher Lager gelangen dann die Ammoniaksalze wieder in die Mineralquellen. Unter letzteren führt Er noch besonders die Lagunen Toscana's an, deren Borsäure, wie Er aus dem gelegentlichen Gehalte an Ammoniak und organischen Stoffen schließt, ebenfalls aus solchen Sedimenten ausgelaugt wird, während die vulcanischen Kräfte nur mechanisch wirken.

C. W. Gümbel (1) untersuchte die vom Challenger gesammelten *Manganknollen*, welche zwischen Japan und den Sandwichsinseln sammt rothem Schlamm und Bimssteinfragmenten den Meeresgrund bilden. Sie umschließen häufig Bimssteinstücke, seltener Haifischzähne und Muschelfragmente und werden von Gümbel für Oolithe, durch untermeerische Quellen gebildet, angesehen. Eine von A. Schwager ausgeführte Analyse ergab:

|                                |                  |                                                               |                  |                                |                   |                 |
|--------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O                                              | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O |                 |
| 27,460                         | 28,600           | 17,819                                                        | 16,080           | 10,210                         | 2,858             |                 |
| Cl                             | CaO              | TiO <sub>2</sub>                                              | SO <sub>2</sub>  | K <sub>2</sub> O               | MgO               | CO <sub>2</sub> |
| 0,941                          | 0,920            | 0,660                                                         | 0,484            | 0,396                          | 0,181             | 0,047           |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | CuO              | Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                  | BaO                            | Summe             |                 |
| 0,023                          | 0,023            | 0,012                                                         |                  | 0,009                          | 101,178.          |                 |

A. Knop (2) weist den unterirdischen *Zusammenhang zwischen Donau und Aach*, einem Nebenflüßchen des Rheins (Bodensee's) nach. Die Donauwässer versinken zwischen Möhringen und Immendingen in Spalten des Juras, bei niedrigem Wasserstande bis zur Trockenlegung des Flußbettes. In diese Spalten wurden 200 Centner Kehrslaz versenkt und die Steigerung des Chlorgehalts im Wasser der Aachquelle quantitativ nachgewiesen. Die ersten Spuren der Versalzung traten nach

(1) Im Auss. Jahrb. Min. 1878, 869. — (2) Jahrb. Min. 1878, 850.

20, das Maximum nach 60, das Ende nach 90 Stunden ein, so daß im Mittel die Wässer 60 Stunden brauchten, um einen Weg, der der Luftlinie nach 11 km und der Höhendifferenz nach 165 m beträgt, unterirdisch zurückzulegen.

M. Ballo (1) bestimmte den Gehalt des *Donauwassers* bei Budapest an suspendirten und gelösten Stoffen. Erstere wurden wegen großer Differenz in der Stromgeschwindigkeit sowohl am Pester Ufer (Nr. 1), als in der Strommitte (Nr. 2), als am Ofener Ufer (Nr. 3) aufgefangen und betrugen g im l :

|                       | 1.     | 2.     | 3.      |
|-----------------------|--------|--------|---------|
| 1867 Juli             | 0,2558 | 0,2265 | 0,2236  |
| „ August              | 0,2922 | 0,2405 | 0,2178  |
| 1871 Mai              | 0,1070 | 0,0986 | 0,0921  |
| „ Juni                | 0,2828 | 0,2278 | 0,1980  |
| „ Juli                | 0,2849 | 0,2578 | 0,2279  |
| „ August              | 0,1762 | 0,1522 | 0,1246  |
| „ September           | 0,0587 | 0,0470 | 0,0490  |
| „ October             | 0,0469 | 0,0857 | 0,0807  |
| „ December            | 0,0218 | —      | —       |
| 1872 Januar           | 0,0256 | —      | 0,0075  |
| „ Februar             | 0,1105 | —      | —       |
| „ März                | 0,4370 | 0,2788 | 0,1978  |
| „ April               | 0,1408 | 0,0981 | 0,0615  |
| 12 monatliches Mittel | 0,1721 | 0,1660 | 0,1299. |

Das aus den drei Reihen und 676 Einzelbestimmungen gewonnene Mittel beträgt 0,1435 g im l, so daß die Donau, deren secundliche Wassermenge nach F. Reitter 63434 Kubikfuß (etwa 2000 cbm) beimit tlerem Wasserstande beträgt, jährlich 316 Millionen Centner Schlamm transportiren würde. Die quantitative Zusammensetzung des Schlammes, wie vorausszusehen zu verschiedenen Zeiten sehr wechselnd, ergab sich, wie folgt :

1. März 1872. — 2. März 1873. — 3. Juni 1872; analysirt von Detsinyi.

a. in Salzsäure löslich, b. unlöslich, c. im Gansen (unter Anwendung von Flußsäure).

(1) Ber. 1878, 441.

|     | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO                       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO            | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | X <sup>1)</sup> | Summe  |
|-----|------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|----------------|------|------------------|-------------------|-----------------|------------------|-----------------|--------|
| 1a. | —                | 8,62                           | 2,59                      | 1,38                           | 5,53           | 0,30 | 0,52             | 0,26              | 5,35            | 3,86             | —               | 23,60  |
| b.  | 45,95            | 9,28                           | —                         | —                              | 0,46           | 2,44 | 1,90             | 5,22              | —               | —                | 6,65            | 71,40  |
| c.  | 45,95            | 17,58                          | 2,59                      | 1,38                           | 5,88           | 2,74 | 2,42             | 5,48              | 5,35            | 3,86             | 6,65            | —      |
| 2a. | —                | 12,28                          | 6,63                      |                                | 4,45           | 2,15 | 0,82             | 0,98              | 12,92           |                  | —               | 41,17  |
| b.  | 51,09            | n i c h t b e s t i m m t      |                           |                                |                |      |                  |                   |                 |                  |                 | 58,88  |
| 3a. | nicht bestimmt   |                                |                           |                                | nicht bestimmt |      |                  |                   | 8,98            | 2,41             | —               | 40,02  |
| b.  | "                | "                              | n i c h t b e s t i m m t |                                |                |      |                  |                   |                 |                  | 2,82            | 59,96. |

1) Organische Substanz.

An gelösten Substanzen enthielt das Donauwasser g im l :

|             |          |           |          |          |          |
|-------------|----------|-----------|----------|----------|----------|
| 28. Mai 71  | 18. Juli | 18. Aug.  | 2. Sept. | 22. Oct. | 28. Dec. |
| 0,1808      | 0,1416   | 0,1760    | 0,1786   | 0,1641   | 0,2616   |
| 27. Jan. 72 | 18. März | 25. April |          | Mittel   |          |
| 0,2200      | 0,1856   | 0,1792    |          | 0,1869.  |          |

Ein Vergleich mit den jeweiligen Wasserständen ergibt auch für die Donau die fast ausnahmslos gefundene Regel, daß bei niedrigem Wasserstande der Gehalt an gelösten Stoffen steigt und umgekehrt. Ferner lehrt eine Parallele mit den Analysen des Wiener Donauwassers, daß die Donau bei Pest concentrirter ist, als bei Wien. Eine Analyse der gelösten Stoffe ergab Mitte November 1872 in Summe 0,1792 g im l und zwar außer Ammoniaksalzen und Nitraten :

|                                 |                                 |                   |        |                  |                               |
|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|--------|------------------|-------------------------------|
| CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | MgC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | CaSO <sub>4</sub> | NaCl   | SiO <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> |
| 0,1277                          | 0,0688                          | 0,0292            | 0,0085 | 0,0018           | 0,0163.                       |

1) Frei. — Spur von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Unter Annahme der oben gegebenen Wassermengen würden jährlich 413 Millionen Centner gelöster Stoffe Budapest passiren.

L. Lossier (1) lieferte als Vorarbeiten behufs der Wasserversorgung Genfs eine große Anzahl von Analysen des Wassers der *Rhone* und *Arve*. Wegen Raummangels müssen wir von der Reproduction absehen.

J. J. J. Kyle (2) analysirte das Wasser des *Rio de la Plata* (A), 8 km oberhalb Buenos Ayres geschöpft, des *Parana* (B), 8 km oberhalb seiner Mündung in den la Plata und des

(1) N. Arch. ph. nat. 62, 220. — (2) Chem. News 33, 28.

*Uruguay* (C) vom mittleren Laufe bei der Stadt Salto in Uruguay. Der Rio de la Plata, der eine Wassermenge von 700000 Cubikfuß (etwa 20000 cbm) in der Secunde dem Meere zuführt, ist sehr reich an suspendirtem Schlamme, der ihm ausschließlich vom Parana zugeführt wird, da das Wasser des Uruguay sich im Gegensatze hierzu durch eine große Reinheit auszeichnet. Ein Theil des Gehalts der zwei ersten Analysen rührt von solchen suspendirten Stoffen her, die sich selbst nach wochenlangem Stehen nicht vollkommen absetzen. In dem Gehalte des Uruguaywassers an löslicher Kieselsäure erblickt Kyle die Bestätigung der versteinernenden Kraft, welche angeblich dieses Wasser besitzt.

In 1000 ccm :

|                                | A.         | B.         | C.       |
|--------------------------------|------------|------------|----------|
| Na <sub>2</sub> O              | 0,0212     | 0,0189     | 0,0020   |
| K <sub>2</sub> O               | 0,0084     | 0,0046     | 0,0015   |
| CaO                            | 0,0078     | 0,0095     | 0,0055   |
| MgO                            | 0,0050     | 0,0043     | 0,0019   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,0040     | 0,0080     | —        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,0060     | 0,0080     | —        |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,0198     | 0,0194     | 0,0185   |
| SO <sub>3</sub>                | 0,0058     | 0,0079     | 0,0013   |
| CO <sub>2</sub>                | 0,0116     | 0,0122     | 0,0071   |
| Cl                             | 0,0114     | 0,0149     | 0,000247 |
| N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | —          | —          | 0,0019   |
| Organ. Subst.                  | 0,0100 (?) | 0,0106 (?) | Spur     |
| Summe                          | 0,1055     | 0,1083     | 0,039947 |
| Direct bestimmt                | 0,1000     | 0,1000     | 0,0395.  |

E. v. Gorup-Besanez (1) analysirte das Wasser der *Schönbornsquelle* bei Kissingen. Die Quelle entspringt, 3 km nördlich von Kissingen, einem 584,22 m tiefen Bohrloche, das bis zu einem fein vertheilten Eisenkies führenden Zechsteinanhydrit hinabreicht. Auf die Oxydation dieses Eisenkieses und die Einwirkung der neugebildeten Schwefelsäure auf den überlagernden

(1) J. pr. Chem. [2] 18, 371.

Zechsteindolomit führt F. Sandberger den Kohlensäuregehalt der Quelle zurück. Das Wasser enthält :

In 1000 Theilen :

|                 |         |                   |           |
|-----------------|---------|-------------------|-----------|
| Chlornatrium    | 9,50719 | Calciumcarbonat   | 1,42486   |
| Chlorlithium    | 0,01596 | Magnesiumcarbonat | 0,07829   |
| Chlorammonium   | 0,02599 | Ferrocyanat       | 0,02696   |
| Chlormagnesium  | 0,02587 | Manganocarbonat   | 0,00183   |
| Brommagnesium   | 0,00908 | Calciumphosphat   | 0,00808   |
| Kaliumsulfat    | 0,41882 | Kieselerde        | 0,01844   |
| Calciumsulfat   | 0,29415 | Summe             | 12,99624  |
| Magnesiumsulfat | 1,15629 | Direct bestimmt   | 18,04000. |

Halbgebundene und freie Kohlensäure  $\left\{ \begin{array}{l} 2,88867 \text{ g} = 1271 \text{ ccm} \\ 2,82500 \text{ g (1)} = 1265 \text{ ccm (1)} \end{array} \right.$

Freie Kohlensäure  $\left\{ \begin{array}{l} 1,65764 \text{ g} = 908 \text{ ccm} \\ 1,68670 \text{ g (1)} = 918,2 \text{ ccm (1)}. \end{array} \right.$

In Spuren : Ca, Ba, Sr, Al, Pb, As, Sb, Zn (?),  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , organische Substanz.

Spec. Gew. = 1,01156 bei 18,5°. — Temp. = 19,3° bei 15° Lufttemperatur. — Wassermenge etwa 0,9 ccm pro Minute.

Eine besondere Prüfung ergab, daß das Wasser bei dem Transport durch eine Röhrenleitung bis nach Kissingen selbst einen Verlust an Kohlensäure nicht erleide.

W. Borchers (2) hat nach der von Ihm (3) angewandten Methode der Bestimmung der freien und halb gebundenen *Kohlensäure* in *Mineralwässern* mehrere derselben untersucht. Es enthielten danach

|                              | CO <sub>2</sub> frei und<br>halbgebunden<br>in 1000 ccm | CO <sub>2</sub> gebunden<br>in 1000 ccm | CO <sub>2</sub> gesamt<br>in 1000 ccm |
|------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|
| Selterser Wasser . . . . .   | 2,4911 g                                                | 0,5699 g                                | 3,0610 g                              |
| Emser Kränchen . . . . .     | 1,5277 g                                                | 0,6782 g                                | 2,2059 g                              |
| Karlsbader Schloßbrunnen . . | 1,4122 g                                                | 0,7966 g                                | 2,2088 g                              |
| Marienbader Kreuzbrunnen .   | 2,6855 g                                                | 0,9055 g                                | 3,5408 g.                             |

Um hiernach die Menge der wirklich freien, im Wasser gelösten, Kohlensäure zu erfahren, hat man von der Gesamtmenge der freien und halb gebundenen eine der gebundenen entsprechenden gleichen Gewichtsmenge abziehen, so daß die erstere beispielsweise für Selterser Wasser gleich 1,9212 g in 1000 ccm beträgt.

A. Hilger (4) liefert Partialanalysen von 64 Brunnenwässern der Stadt *Erlangen*.

(1) Controlbestimmungen nach Borchers' Methode, vgl. diesen JB. S. 1058. — (2) J. pr. Chem. [3] 117, 866. — (3) Dieser JB. S. 1058. — (4) Arch. Pharm. [8] 113, 416.



J. Mackay (1) publicirt eine Skizze über *Bad Homburg*, unter Reproduction der Fresenius'schen Analysen der dortigen Mineralquellen.

R. Fresenius (2) untersuchte die *Schlangenbader* Quellen und vergleicht die Resultate dieser neueren Untersuchung mit denjenigen Seiner vor 26 Jahren (3) vorgenommenen Analyse. Hinsichtlich der Temperatur differiren die einzelnen Quellen nur wenig von einander, ebenso hinsichtlich des Gehalts, wie am Besten aus einer Chlorbestimmung zu ersehen ist, da die Chloride über 70 Proc. des Gesamtgehalts an Mineralstoffen ausmachen. In die folgende Tabelle wurde außerdem noch die gefundene Wassermenge aufgenommen :

|                                                   | Temp.    | Cl in 1000 Thl. | Wassermenge<br>l pro Min. |
|---------------------------------------------------|----------|-----------------|---------------------------|
| Vordere Quelle des oberen Kurhauses               | 28,8°    | 0,17582         | 102,28                    |
| Mittlere Quelle                                   | 28,6°    |                 |                           |
| Hintere „                                         | 28,0°    |                 |                           |
| Röhrenbrunnenquelle                               | 28,4°    | 0,16866         | 16,19                     |
| Schachtquelle                                     | 21,0°    | 0,16829         | 55,00                     |
| Vordere Quelle des mittleren Kurhauses            | 29,1°    | 0,16812         | 28,26                     |
| Mittlere Quelle                                   | 29,6°    |                 |                           |
| Hintere Quelle                                    | 30,0°    |                 |                           |
| Pferdebachquelle                                  | 28,6°    | 0,16982         | 102,28                    |
| Quelle an der Futtermauer des mittleren Kurhauses | n. best. | n. best.        | 5,01.                     |

In Summa liefern demnach die Quellen 312,92 l pro Minute, in 24 Stunden rund 4506 hl.

Auf die Menge der einzelnen Bestandtheile wurde nur die Schachtquelle untersucht mit folgenden Resultaten :

In 1000 Theilen :

A. die kohlens. Salze als einfache, B. als Dicarbonate berechnet :

|                    | A.       | B.       |
|--------------------|----------|----------|
| Schwefels. Kalium  | 0,012860 | 0,012860 |
| Chlorkalium        | 0,009016 | 0,009016 |
| Chlornatrium       | 0,270489 | 0,270489 |
| Bromnatrium        | 0,000112 | 0,000112 |
| Phosphors. Natrium | 0,000134 | 0,000134 |
| Summe              | 0,292611 | 0,292611 |

(1) Pharm. J. Trans. [8] 2, 506. — (2) J. pr. Chem. [3] 17, 306. —

(3) Vgl. JB. f. 1852, 758.

|                            | A.       | B.        |
|----------------------------|----------|-----------|
| Uebertrag                  | 0,398611 | 0,398611  |
| (Doppelt-)kohlens. Natrium | 0,001502 | 0,002125  |
| „ „ Lithium                | 0,002627 | 0,004188  |
| „ „ Calcium                | 0,088405 | 0,055808  |
| „ „ Strontium              | 0,000831 | 0,000480  |
| „ „ Magnesium              | 0,008791 | 0,018896  |
| Kieselsäure                | 0,088851 | 0,088851  |
| Halbgebundene Kohlensäure  | 0,028786 | —         |
| Freie Kohlensäure          | 0,042072 | 0,042072  |
| Stickstoff                 | 0,012820 | 0,012820  |
| Sauerstoff                 | 0,004101 | 0,004101  |
| Summe                      | 0,460897 | 0,460897. |

Auf Volumina berechnet bei Quellentemperatur und Normaldruck :

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| Freie Kohlensäure                  | 23,77 ccm |
| Freie u. halbgebundene Kohlensäure | 37,31 „   |
| Stickstoff                         | 10,98 „   |
| Sauerstoff                         | 8,19 „    |

Spuren von Cs, Rb,  $B_2O_3$ ,  $N_2O_5$ , J, Ba, Fe.

Spec. Gew. = 1,000842 bei 16,5°.

Obgleich nicht dieselbe Quelle der Untersuchung unterlag, so gestattet doch diese Analyse bei der oben gezeigten Uebereinstimmung aller Schlangenbader Quellen einen Vergleich mit der Untersuchung der Quellen des mittleren Kurhauses im Jahre 1852. Daraus ergibt sich für 1877 ein kleiner Zuwachs (im Verhältniß 100 zu 112) an gelösten Bestandtheilen, eine kleine Abnahme der freien Kohlensäure. Das gegenseitige Verhältniß der Stoffe blieb ganz gleich : die einzige grössere Differenz betrifft die Phosphorsäure und ist auf Unterschiede in den Bestimmungsmethoden zurückzuführen.

H. Vohl (1) fand im Wasser des *Gerolsteiner Schloßbrunnens*, am Fusse der Casselburg bei Pelm in der Eifel, 1877 erbohrt :

In 1000 Theilen :

|         |        |         |        |        |           |        |
|---------|--------|---------|--------|--------|-----------|--------|
| $Na_2O$ | $K_2O$ | $Li_2O$ | $CaO$  | $MgO$  | $Al_2O_3$ | $FeO$  |
| 1,22305 | 0,0818 | 0,0004  | 0,4869 | 0,1834 | 0,0002    | 0,0848 |

(1) Ber. 1878, 605 u. 877.

| MnO    | Cl     | Br     | J        | SO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SiO <sub>2</sub> | BaO     | SrO |
|--------|--------|--------|----------|-----------------|-------------------------------|------------------|---------|-----|
| 0,0008 | 0,9889 | 0,0002 | 0,000002 | 0,0147          | 0,0043                        | 0,1194           | 0,0001. |     |

Außerdem Spuren von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und organischen Substanzen. — Spec. Gew. = 1,002875 bei 22,5°.

Eine Bestimmung der reichlich vorhandenen Kohlensäure mußte wegen Mängel bei der Füllung unterbleiben. Auf Flaschen gefüllt setzt das Wasser reichlichst Ocker ab.

Derselbe (1) analysirte ferner das Wasser der bekannten Quelle von *Marpingen*, Kreis St. Wendel, Reg.-Bez. Trier :

In 1000000 Theilen :

| CaO  | MgO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | SO <sub>2</sub> | Cl   | X <sup>1)</sup> | Y <sup>2)</sup> | Summe |
|------|------|--------------------------------|------------------|-----------------|------|-----------------|-----------------|-------|
| 1,84 | 0,89 | 0,80                           | 0,48             | 0,84            | 0,01 | 2,00            | 1,24            | 6,60. |

<sup>1)</sup> Organische und flüchtige Substanzen. — <sup>2)</sup> CO<sub>2</sub> und Verlust.

Außerdem Spuren von Kali, Natron und salpetriger Säure. — Spec. Gew. = 1,0008 bei 16°.

Demnach ist das Wasser „ein sehr reines Quellwasser, welches keine Substanzen in den Quantitäten enthält, daß ihnen eine medicinische Wirkung beizulegen sei.“

Nach Demselben (2) enthält das Wasser des Mariabrunnens zu *Huckstelle*, Gemeinde Sümmern bei Iserlohn :

In 100000 Theilen :

| Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO    | MgO             | Li <sub>2</sub> O | FeO             |
|-------------------|------------------|--------|-----------------|-------------------|-----------------|
| 4,6889            | 0,0149           | 2,1468 | 1,0084          | 0,0002            | 2,0110          |
| MnO               | SiO <sub>2</sub> | Cl     | SO <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub>   | X <sup>1)</sup> |
| 0,0108            | 0,1086           | 8,6660 | 8,1146          | 8,5590            | 8,8710.         |

<sup>1)</sup> Wasser (über 100° entwichen) und Verlust.

Summe = 28,6884. — Außerdem Spuren von Br, J, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und organischer Substanz.

Spec. Gew. = 1,000569 bei 19°.

F. Kefßler (3) fand in dem Grubenwasser der *Zeche Mont Cenis* bei Sodingen, Westphalen, Strontium und zwar 0,087 g im l, nur theilweise als Sulfat, daneben als Carbonat oder Chlorid.

(1) Ber. 1878, 878. — (2) Ber. 1878, 1677. — (3) Separatabdruck aus „Glück auf“.

Wie J. v. Schröckinger (1) berichtet, wurde 1877 bei *Brüx*, Böhmen, in einer Tiefe von 127 m eine Quelle erbohrt, welche nach einer von W. Gintl ausgeführten Analyse folgenden Gehalt zeigt :

A. kohlensaure Salze als einfache, B. als Dicarbonate berechnet.

In 10000 Theilen :

|                                | A.      | B.       |
|--------------------------------|---------|----------|
| (Doppelt-)kohlens. Natrium     | 14,7285 | 20,8422  |
| „ „ Kalium                     | 5,7563  | 7,5916   |
| „ „ Calcium                    | 4,2467  | 6,1152   |
| „ „ Magnesium                  | 0,8995  | 1,8706   |
| „ „ Eisen                      | 0,2587  | 0,3567   |
| „ „ Lithium                    | 0,0027  | 0,0038   |
| Schwefels. Kalium              | 0,6587  | 0,6587   |
| Chlorkalium                    | 0,6091  | 0,6091   |
| Phosphor. Aluminium            | 0,0044  | 0,0044   |
| Kieselsäure                    | 0,7929  | 0,7929   |
| Organische Substanzen          | 0,3068  | 0,3068   |
| Summe der festen Bestandtheile | 28,2590 | 38,6470  |
| Halb gebundene Kohlensäure     | 10,3880 | —        |
| Freie Kohlensäure              | 14,6401 | 14,6401  |
| Summe aller Bestandtheile      | 58,2871 | 58,2871. |

Spec. Gew. = 1,0032 bei 26,2° (Quellentemperatur).

C. v. Hauer (2) analysirte eine Eisenquelle von *Oberweidlingau* bei Wien :

In 1000 Theilen :

|                  |                               |                               |                   |                                |                   |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|
| SiO <sub>2</sub> | FeCO <sub>3</sub>             | CaCO <sub>3</sub>             | MgCO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | CaSO <sub>4</sub> |
| 0,0120           | 0,0197                        | 0,2535                        | 0,0460            | 0,0210                         | 0,0068            |
| NaCl             | CO <sub>2</sub> <sup>1)</sup> | CO <sub>2</sub> <sup>2)</sup> | Summe             | Spec. Gew.                     |                   |
| 0,0166           | 0,1435                        | 0,1850                        | 0,6541            | 1,00089.                       |                   |

1) Halb gebunden. — 2) Frei.

Derselbe macht bei dieser Gelegenheit den Vorschlag, die Mineralwässer als *Mineralquellen* und als *Mineralbrunnen* zu unterscheiden, je nachdem sie bis zur Oberfläche emporsteigen,

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 89. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1877, 288.

oder in einer gewissen Höhe ihres Kanals stagniren. Der Unterschied würde in geologischer und praktischer Hinsicht deshalb wichtig sein, weil nur die ersteren Garantie für die Constanz der Menge ihrer Bestandtheile darbieten, während die letzteren meist einer Verarmung (gelegentlich auch der Anreicherung) derselben um so schneller unterliegen müssen, je mehr die Auspumpung den Zufluß an Wasserquantum übertrifft. Nach diesem Eintheilungsprincip zählt das analysirte Wasser zu den Brunnen.

Derselbe (1) untersuchte die Mineralquellen von *Ischl* :

1. *Schwefelquelle*; 2. *Klebelebergquelle*; 3. *Marialouisenquelle*.

In 1000 Theilen :

|                                | 1.      | 2.      | 3.      |
|--------------------------------|---------|---------|---------|
| Kohlens. Calcium               | 0,0920  | 0,0152  | 0,1976  |
| „ Magnesium                    | Spur    | 0,0118  | 0,0109  |
| Schwefels. Calcium             | 0,4596  | 0,2445  | 0,0783  |
| „ Kalium                       | 0,0247  | 0,0188  | Spur    |
| „ Natrium                      | 4,1258  | 0,2749  | 0,0710  |
| Chlormagnesium                 | 0,7828  | 0,4061  | 0,0985  |
| Chlornatrium                   | 17,0056 | 5,1186  | 5,5801  |
| Summe der festen Bestandtheile | 22,4400 | 6,0894  | 6,0863  |
| Halbfreie Kohlensäure          | 0,0404  | 0,0126  | 0,0926  |
| Freie Kohlensäure              | 0,0124  | 0,1074  | 0,1084  |
| Schwefelwasserstoff            | 0,0592  | —       | —       |
| Summe aller Bestandtheile      | 22,5520 | 6,2094  | 6,2853  |
| Spec. Gew.                     | 1,01759 | 1,00457 | 1,00456 |

Beim Kochen schlug sich nieder :

|                                      |         |        |         |
|--------------------------------------|---------|--------|---------|
| Kohlens. Calcium                     | 0,0920  | 0,0152 | 0,1976  |
| „ Magnesium                          | Spur    | 0,0118 | 0,0109. |
| Der gesammte Abdampfrückstand betrug | 22,4500 | 6,0546 | 0,0446. |

In Spuren sind vorhanden :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Fe, J und organische Substanzen.

Die Quellen Nr. 1 und 2 entspringen tief im Salzberg (1681 m, beziehungsweise 2551 m vom Mundloch der Stollen), Nr. 3 2,5 km von Ischl entfernt. Angeblich soll auch Nr. 2 zeitweilig Schwefelwasserstoff enthalten. Von den im Ischler Salzberge

künstlich dargestellten Soolen unterscheidet sich das Quellwasser nicht nur durch den Gehalt an Kohlensäure, sondern auch durch das Verhältniß zwischen Chlornatrium und den sonstigen Bestandtheilen, wie folgende Werthe zeigen, von denen sich Nr. 1 bis 3 auf die Quellen, Nr. 4 und 5 auf zwei Soolen beziehen

|                      | 1.    | 2.    | 3.    | 4.    | 5.    |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Chlornatrium         | 75,79 | 84,06 | 92,45 | 95,06 | 90,57 |
| Andere Bestandtheile | 24,21 | 15,94 | 7,55  | 4,94  | 9,43. |

R. Fresenius (1) liefert eine neue Analyse der *Hunyadi János-Bittersalzquellen* bei *Budapest* (Brunnen Nr. 12).

A. die kohlens. Salze als einfache, B. als Dicarbonate gerechnet.

In 10000 Theilen :

|                             | A.        | B.         |
|-----------------------------|-----------|------------|
| Schwefels. Natron           | 196,62123 | 196,62123  |
| „ Magnesia                  | 184,49451 | 184,49451  |
| „ Kalk                      | 13,21938  | 13,21938   |
| „ Kali                      | 1,82943   | 1,82943    |
| Chlornatrium                | 14,24068  | 14,24068   |
| (Doppelt-)kohlens. Magnesia | 7,81347   | 11,14434   |
| „ „ Eisenoxydul             | 0,02059   | 0,02840    |
| Kieselsäure                 | 0,11218   | 1,11218    |
| Summe                       | 417,85147 | 421,19015  |
| Halbgebundene Kohlensäure   | 3,88668   | —          |
| Freie Kohlensäure           | 0,12683   | 0,12683    |
| Summe                       | 421,81698 | 421,81698. |

Nach Volumina berechnet ergeben sich 6,95 cem freie Kohlensäure und 217,44 cem freie und halbgebundene Kohlensäure im l bei Quelltemperatur (10,6°) und Normalbarometerstand.

Außerdem in Spuren :  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , Br, J, organische Substanzen und Stickgas.

In diesen Analysen ist der alkalisch reagirende Bestandtheil als Magnesiumsalz und nicht als Natrium- und Calciumsalz berechnet; eine Abweichung von der bisherigen Annahme, welche experimentell auf den Nachweis gestützt wird, daß sich das

(1) Zeitschr. anal. Chem. **18**, 461.

betreffende Wasser genau wie eine künstlich dargestellte Lösung von Magnesiumsulfat in Magnesiumdicarbonat verhält. — Auch C. v. Hauer (1) untersucht *Ofener Bittersalzwässer* und zwar sechs nahe bei einander gelegene, aber in ihrem Gehalte sehr verschiedene Quellen und theilt folgende zwei Analysen als Beispiele für Maximum und Minimum mit :

1. Stefansquelle. — 2. Hildegardsquelle.

In 10000 Theilen :

| MgSO <sub>4</sub>               | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | CaSO <sub>4</sub> | NaCl   | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|--------|---------------------------------|
| 188,96                          | 145,96                          | 7,22              | 26,56  | 72,88                           |
| 52,99                           | 88,47                           | 18,12             | 11,28  | 27,74                           |
| CaC <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgC <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub>  | Summe  | Spec. Gew.                      |
| —                               | —                               | 0,21              | 486,24 | 1,0348                          |
| 4,50                            | 2,95                            | 0,14              | 211,14 | 1,0160.                         |

Außerdem etwas freie Kohlensäure. — Temperatur 11 bis 15°.

Die Variabilität des Gehalts kommt nicht nur bei nahe bei einander liegenden Quellen vor, sondern auch bei einer und derselben in verschiedenen Jahreszeiten. Auch wurde durch controlirende Bestimmungen des spec. Gew. bewiesen, daß wenigstens mitunter das nachströmende Wasser concentrirter ist, als dasjenige, welches längere Zeit stagnirt hat, während Ballo (siehe die übernächste Arbeit) als Regel das Umgekehrte angiebt. Die Quelle der Sulfate ist nach v. Hauer und C. M. Paul in den aus den Weitzner und Graner Gebirgen stammenden trachytischen Geröllen des Donau-Alluviums zu suchen. Eine Bestimmung der Wassermenge wurde an der Deakquelle vorgenommen und ergab 34 bis 40 hl pro Tag. — H. Vohl (2) analysirte das *Ofener Rakoczy-Bitterwasser*. Seiner eigenen, aus Mitte 1877 stammenden Analyse (Nr. 3) fügt Er noch zwei andere zum Beweis der großen Schwankungen im Gehalte bei : eine (Nr. 2) von Ch. R. C. Tichborn Anfangs 1877 und eine von J. Mólnar 1876 (Nr. 1). Das spec. Gew. bestimmte Er zu 1,04836 bei 19°.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 281. — (2) Ber. 1878, 1878.

In 10000 Theilen :

|                                 | 1.       | 2.     | 3.                   |
|---------------------------------|----------|--------|----------------------|
| MgSO <sub>4</sub>               | 238,9200 | 250,87 | 258,4480             |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 197,8110 | 208,28 | 211,9640             |
| CaSO <sub>4</sub>               | 63,1950  | 66,76  | 70,6600              |
| Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,5320   | 2,07   | 1,9890               |
| K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 0,6840   | 0,67   | 0,9760               |
| NaCl                            | 21,6800  | 23,14  | 27,5300              |
| NaBr                            | 0,0760   | 0,074  | 0,0788               |
| NaJ                             | —        | —      | 0,0062               |
| NaFl                            | —        | Spur   | Spur                 |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 4,1060   | 4,84   | 0,2938               |
| CaCO <sub>3</sub>               | 6,6110   | 7,00   | 1,2246               |
| FeCO <sub>3</sub>               | 0,5090   | 0,589  | 0,4888               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,4840   | 0,27   | 0,8067 <sup>1)</sup> |
| SiO <sub>2</sub>                | 0,2600   | 0,516  | 0,5608               |
| Am <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | —        | 0,708  | —                    |
| H <sub>2</sub> O u. Verlust     | —        | —      | 1,8408               |

|       |          |         |           |
|-------|----------|---------|-----------|
| Summe | 536,8180 | 564,632 | 571,8670. |
|-------|----------|---------|-----------|

1) Phosphorsäurehaltig.

M. Ballo (1) bemerkt hierzu, daß die Schwankungen im Gehalte der Bittersalzquellen (bei der gewöhnlich nur 3 bis 4 m betragenden Tiefe leicht erklärbare Erscheinungen) sich gewöhnlich in allmählicher Verarmung, nicht wie bei dem Rakoczybrunnen und den von v. Hauer analysirten Quellen in Steigerung der Gesamtmenge der Bestandtheile ausdrücken. Er selbst analysirt drei weitere Ofener Bitterwässer.

1. Von der *Feldhütter Weide*. — 2. u. 3. Von der *Kammenswalder Wiese*.

In 10000 Theilen :

|    | CaSO <sub>4</sub>               | MgSO <sub>4</sub>                            | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | NaCl            |                               |                 |
|----|---------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|
| 1. | 16,020                          | 328,800                                      | 209,540                         | 8,105                          | 22,481          |                               |                 |
| 2. | 17,978                          | 187,700                                      | 287,818                         | 2,668                          | 16,050          |                               |                 |
| 3. | 16,168                          | 241,900                                      | 835,176                         |                                | 17,159          |                               |                 |
|    | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup> | SiO <sub>2</sub>                | Summe                          | X <sup>2)</sup> | CO <sub>2</sub> <sup>3)</sup> | Spec. Gew.      |
| 1. | 4,980                           | 0,229                                        | 0,444                           | 580,549                        | 581,56          | 8,889                         | 1,05362 bei 21° |
| 2  | 2,078                           | 0,089                                        | 0,286                           | 515,651                        | 519,04          | 1,358                         | 1,04685 " "     |
| 3. | N i e h t b e s t i m m t       |                                              |                                 |                                |                 |                               |                 |

1) Mit Phosphorsäure. — 2) Direct bestimmt. — 3) Halbgebunden und frei.

(1) Ber. 1878, 1902.



Derselbe (1) untersuchte ferner eine neu ergrabene *Therme* am Fuße des *Blocksberges*, Südende *Ofens*, dem seit den ältesten Zeiten bekannten Quellencomplexe des *Blocks*, *Bruck*- und *Raitzenbades* angehörig.

In 1000 Theilen :

| $K_2SO_4$ | $Na_2SO_4$ | $CaSO_4$    | $MgSO_4$          | $Na_2CO_3$     | $Li_2CO_3$ |
|-----------|------------|-------------|-------------------|----------------|------------|
| 0,0728    | 0,2448     | 0,1192      | 0,1146            | 0,2184         | 0,0021     |
| $CaCO_3$  | $MgCl_2$   | $MgBr_2$    | $MgJ_2$           | $Al_2O_3^{1)}$ | $SiO_2$    |
| 0,3668    | 0,2548     | 0,0016      | 0,000016          | 0,0017         | 0,0260     |
| Summe     | $X^2)$     | $CO_3^{3)}$ | Spec. Gew.        |                | Temp.      |
| 1,4218    | 1,424      | 0,9705      | 1,00158 bei 17,5° |                | 30°.       |

1) Mit Phosphorsäure. — 2) Direct bestimmt. — 3) Halbgebunden und frei.

Außerdem Spuren von  $FeCO_3$  und organischer Substanz.

Trotz einem an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch giebt das Quellwasser keine Reaction auf diesen Körper.

A. v. Planta-Reichenau (2) liefert eine Reihe neuer Analysen *Graubündtener* Mineralquellen.

1. Sogenanntes natürliches Sodawasser (Salzbrunnen, Ulricusquelle) von *Passug*. — 2. Eisennatronsäuerling (Sauerbrunnen, Theophilaquelle) von *Passug*. — 3. Jodhaltige Donatusquelle von *Solis*. — 4. *Tiefenbasterer* St. Peteraquelle.

A. die kohlens. Salze als einfache Carbonate, B. als Dicarbonat gerechnet

In 10000 Theilen :

|                    | A.     |       |        |        |
|--------------------|--------|-------|--------|--------|
|                    | 1.     | 2.    | 3.     | 4.     |
| Schwefels. Kalium  | 1,568  | 1,840 | 0,702  | 1,150  |
| „ Natrium          | 0,862  | 1,970 | 20,400 | 22,862 |
| „ Magnesium        | —      | —     | —      | 2,145  |
| „ Calcium          | —      | —     | —      | 1,757  |
| Salpeters. Natrium | 0,040  | 0,007 | 0,067  | 0,023  |
| Bors. Natrium      | 0,067  | —     | Spur   | —      |
| Chlorlithium       | 0,060  | —     | —      | —      |
| Chlornatrium       | 8,371  | 2,221 | 12,087 | 5,876  |
| Bromnatrium        | 0,054  | Spur  | 0,024  | Spur   |
| Jodnatrium         | 0,008  | 0,001 | 0,013  | —      |
| Summe              | 11,080 | 5,589 | 33,243 | 33,818 |

(1) Ber. 1878, 1900. — (2) Ber. 1878, 1798.

|                                                | 1.      | 2.      | 3.     | 4.      |
|------------------------------------------------|---------|---------|--------|---------|
| Uebertrag                                      | 11,080  | 5,589   | 33,243 | 33,813  |
| Kohlens. Natrium                               | 37,946  | 18,518  | 2,089  | —       |
| „ Ammonium                                     | 0,147   | 0,004   | 0,008  | 0,012   |
| „ Calcium                                      | 7,125   | 7,057   | 7,750  | 11,839  |
| „ Magnesium                                    | 3,786   | 2,843   | 2,509  | —       |
| „ Strontium                                    | —       | 0,002   | 0,004  | 0,003   |
| „ Mangan                                       | —       | 0,005   | —      | —       |
| „ Eisen                                        | 0,078   | 0,101   | 0,137  | 0,213   |
| Kieselsäure                                    | 0,190   | 0,114   | 0,149  | 0,378   |
| Phosphors. Aluminium                           | 0,074   | —       | 0,068  | 0,018   |
| Summe                                          | 60,376  | 29,178  | 45,952 | 46,270. |
| B.                                             |         |         |        |         |
| Schwefels. Kalium                              | 1,568   | 1,340   | 0,702  | 1,150   |
| „ Natrium                                      | 0,862   | 1,970   | 20,400 | 22,862  |
| „ Magnesium                                    | —       | —       | —      | 2,145   |
| „ Calcium                                      | —       | —       | —      | 1,757   |
| Salpeters. Natrium                             | 0,040   | 0,007   | 0,067  | 0,023   |
| Bors. Natrium                                  | 0,067   | —       | Spur   | —       |
| Chlorlithium                                   | 0,060   | —       | —      | —       |
| Chlornatrium                                   | 8,371   | 2,221   | 12,037 | 5,876   |
| Bromnatrium                                    | 0,054   | Spur    | 0,024  | Spur    |
| Jodnatrium                                     | 0,008   | 0,001   | 0,018  | —       |
| Doppelt-kohlens. Natrium                       | 58,697  | 19,122  | 2,956  | —       |
| „ Ammonium                                     | 0,214   | 0,096   | 0,004  | 0,017   |
| „ Calcium                                      | 10,260  | 10,162  | 11,160 | 17,048  |
| „ Magnesium                                    | 5,769   | 4,832   | 3,823  | —       |
| „ Strontium                                    | —       | 0,003   | 0,005  | 0,004   |
| „ Mangan                                       | —       | 0,007   | —      | —       |
| „ Eisen                                        | 0,107   | 0,139   | 0,189  | 0,292   |
| Kieselsäure                                    | 0,190   | 0,114   | 0,149  | 0,378   |
| Phosphors. Aluminium                           | 0,074   | —       | 0,068  | 0,018   |
| Summe                                          | 81,841  | 39,424  | 51,597 | 51,565. |
| Freie u. halbgeb. Kohlensäure                  | 39,347  | 31,310  | 18,006 | 16,301  |
| Freie Kohlensäure                              | 18,382  | 21,565  | 7,361  | 11,506  |
| In com bei Quellentemperatur und Normaldruck : |         |         |        |         |
| Freie u. halbgeb. Kohlensäure                  | 20439,2 | 16491,1 | 6758,8 | 3790,0  |
| Freie Kohlensäure                              | 9545,1  | 11179,0 | 3825,2 | 6019,3  |
| Temperatur                                     | 8,1°    | 7,5°    | 8,1°   | 10°     |
| Spec. Gew.                                     | 1,0070  | 1,0036  | 1,0045 | 1,00453 |
| bei Temperatur                                 | 11°     | 14°     | 14°    | 11°.    |

R. Meyer (1) untersuchte das Wasser des *Tenniger Bades* im Somvixer Tobel, einem Seitenthale des Vorderrheinthalles, 1273 m über dem Meere.

A. direct gefunden, B. gruppirte Werthe.

In 10000 Theilen :

| A.                                                |         | B                                                 |          |
|---------------------------------------------------|---------|---------------------------------------------------|----------|
| $\text{Na}_2\text{O}$                             | 0,0847  | $\text{NaCl}$                                     | 0,00816  |
| $\text{K}_2\text{O}$                              | 0,0582  | $\text{K}_2\text{SO}_4$                           | 0,09844  |
| $\text{Am}_2\text{O}$                             | 0,0287  | $\text{Na}_2\text{SO}_4$                          | 0,18421  |
| $\text{CaO}$                                      | 8,8688  | $\text{Am}_2\text{SO}_4$                          | 0,06948  |
| $\text{CaO}^1)$                                   | 7,6641  | $\text{CaSO}_4$                                   | 18,56675 |
| $\text{SrO}$                                      | 0,0957  | $\text{SrSO}_4$                                   | 0,16965  |
| $\text{MgO}$                                      | 1,1428  | $\text{MgSO}_4$                                   | 3,42824  |
| $\text{FeO}$                                      | 0,0016  | $\text{CaCO}_3$                                   | 1,29236  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ u. $\text{P}_2\text{O}_5$ | 0,0008  | $\text{FeCO}_3$                                   | 0,00259  |
| $\text{SO}_2$                                     | 18,4728 | $\text{Al}_2\text{O}_3$ u. $\text{P}_2\text{O}_5$ | 0,00076  |
| $\text{Cl}$                                       | 0,0049  | $\text{SiO}_2$                                    | 0,19808  |
| $\text{SiO}_2$                                    | 0,1980  |                                                   |          |
| $\text{CO}_2^2)$                                  | 1,7182. |                                                   |          |

<sup>1)</sup> Beim Kochen gelöst bleibend. — <sup>2)</sup> Im Ganzen.

|                                        |           |            |
|----------------------------------------|-----------|------------|
| Organische Substanz in Alkohol löslich | 0,00424   | } 1,11298. |
| „ „ „ Wasser u. Alkohol löslich        | 0,00697   |            |
| „ „ „ Wasser löslich                   | 0,10177   |            |
| Summe der festen Bestandtheile         | 25,18170. |            |
| Direct bestimmt                        | 25,1481.  |            |

Kohlensäure, frei 0,57896 = 298,8 ccm bei 0° u. 760 mm

Kohlensäure, frei und halbgebunden 1,14858 = 582,8 „ „ „ „

Spuren von Mn, Pb, Cu, Zn (?), As,  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Spec. Gew. = 1,002522 bei 10,5°. — Temperatur der Quelle = 14,3°  
— Wassermenge = 175 l in der Minute.

Die Berücksichtigung des beim Kochen nicht fällbaren Kalkes führt zur Annahme von Natriumcarbonat, dessen Existenz neben in Wasser löslichen Erdmetallsalzen gewöhnlich gelängnet, von Meyer aber experimentell wahrscheinlich gemacht wird. Unter dieser Annahme corrigiren sich einige der unter B gegebenen Zahlen zu :

|                          |   |          |
|--------------------------|---|----------|
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$ | = | 0,18612  |
| $\text{CaSO}_4$          | = | 18,61281 |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | = | 0,03589  |
| $\text{CaCO}_3$          | = | 1,25849. |

Auffallend ist, daß die eisenarme Quelle eine große Menge Ocker absetzt und ferner, daß trotz dem hohen Gehalte an organischen Stoffen kein Schwefelwasserstoff nachweisbar ist. Da aber andere Beobachter hepatischen Geruch angeben, so ist Meyer geneigt, die Zusammensetzung der Quelle (auch im Eisengehalt) variabel anzunehmen.

E. Willm (1) analysirte das Mineralwasser von *Aix-les-Bains*, Savoyen. Die beiden dasselbe liefernden Quellen werden als Schwefel- und Alaunquelle bezeichnet, sind aber ihrer Zusammensetzung nach wenig von einander verschieden. Eingehende Experimente ergaben, daß der Schwefel außer als Sulfat und als Schwefelwasserstoff theilweise auch als unterschwefligs. Salz vorhanden sein müsse.

1. Schwefelquelle. — 2. Alaunquelle.

A. direct gefundene, B. gruppirte Analysenresultate.

g im l.

|                             | 1.                                          | 2.                  |
|-----------------------------|---------------------------------------------|---------------------|
| Temperatur                  | 43,5°                                       | 44,6°               |
| $\text{H}_2\text{S}$        | { 0,00337 bis 0,00418<br>2,28 ccm „ 2,7 ccm | 0,00374<br>2,46 ccm |
| S als unterschwefligs. Salz | 0,00384                                     | 0,00360             |
| N                           | 13,08 ccm                                   | 12,5 ccm            |
| $\text{CO}_2$               | { 0,09322<br>47,15 ccm                      | 0,0882<br>44,59 ccm |
| Niederschlag                | $\text{CaCO}_3$ 0,1894                      | 0,1638              |
| nach dem                    | $\text{MgCO}_3$ 0,0105                      | 0,0176              |
| Kochen                      | $\text{FeCO}_3$ 0,0010                      | 0,0008              |
|                             | $\text{SiO}_2$ —                            | 0,0175              |
| Summe                       | 0,2009                                      | 0,1982.             |

Nach dem Kochen noch gelöst :

(1) Compt. rend. 86, 548; Bull. soc. chim. [2] 39, 291.

| A.                                   |        |           | B.                                             |                      |                      |
|--------------------------------------|--------|-----------|------------------------------------------------|----------------------|----------------------|
|                                      | 1.     | 2.        |                                                | 1.                   | 2.                   |
| SiO <sub>2</sub>                     | 0,0479 | 0,0365    | SiO <sub>2</sub>                               | 0,0479               | 0,0365               |
| Cl                                   | 0,0179 | 0,0166    | NaCl                                           | 0,0300               | 0,0274               |
| SO <sub>4</sub>                      | 0,1508 | 0,1313    | CaSO <sub>4</sub>                              | 0,0928               | 0,0781               |
| PO <sub>4</sub>                      | 0,0040 | Spur      | MgSO <sub>4</sub>                              | 0,0735               | 0,0493               |
| Ca                                   | 0,0280 | 0,0298    | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                | 0,0327 <sup>1)</sup> | 0,0545 <sup>2)</sup> |
| Mg                                   | 0,0167 | 0,0104    | Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>13</sub> | 0,0081               | 0,0003               |
| Na                                   | 0,0227 | 0,0284    | Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub>  | 0,0066               | Spur                 |
| Al                                   | 0,0013 | 0,0000534 |                                                |                      |                      |
| Summe                                | 0,2888 | 0,25305   | Summe                                          | 0,2916               | 0,2461.              |
|                                      |        |           |                                                | 1.                   | 2.                   |
| Gesamtsumme der festen Bestandtheile |        |           |                                                | 0,4925               | 0,4443               |
| Direct bestimmt                      |        |           |                                                | 0,4975               | 0,44525.             |

<sup>1)</sup> In Compt. rend. wird Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0,0227 und daneben Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,0085 angegeben.  
<sup>2)</sup> In Compt. rend. außerdem noch Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,0082.

An Spuren wurden Lithium in Nr. 1. und 2., Jod in 2., undeutlich in 1. gefunden, ferner Kalium und Strontium in beiden zweifelhaft.

Die Quellen setzen einen an organischen Stoffen reichen Schleim, dem Baregin von Barèges vergleichbar, ab, dessen Aschenanalyse unter A gegeben ist, während B die Berechnung auf 100 Theile Trockensubstanz ist.

|           | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | PO <sub>4</sub> | MgO  | X <sup>1)</sup> | Y <sup>2)</sup> |
|-----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-----------------|------|-----------------|-----------------|
| 1 (gef.). | 37,41            | 4,87                           | 10,00 <sup>3)</sup>            | 34,31 | 1,65            | Spur | 11,76           | —               |
| 2 (ber.). | 20,20            | 2,68                           | 5,40                           | 18,58 | 0,89            | Spur | 6,35            | 46,00.          |

<sup>1)</sup> Nicht gewogene Substanzen : CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Cl u. s. w. — <sup>2)</sup> Organische Substanzen.  
 — <sup>3)</sup> Nur annähernd bestimmt.

Im Wasser der Quelle von *Marlioz* (1 km von Aix entfernt) ist der Schwefel nicht als freier Schwefelwasserstoff, sondern als Schwefelnatrium enthalten. Die Analyse ergab :

|                                                  |                   |                                 |        |
|--------------------------------------------------|-------------------|---------------------------------|--------|
|                                                  | CaCO <sub>3</sub> | 0,1912                          |        |
|                                                  | MgCO <sub>3</sub> | 0,0011                          |        |
| Rückstand beim Kochen                            |                   | 0,1923.                         |        |
|                                                  | A.                |                                 | B.     |
|                                                  | 0,0168            | CaCO <sub>3</sub>               | 0,1912 |
| O <sub>2</sub>                                   | 0,0260            | MgCO <sub>3</sub>               | 0,0011 |
| O <sub>2</sub> u. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,0024            | NaHS                            | 0,0295 |
|                                                  | 0,0957            | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,2631 |
|                                                  | 0,0178            | CaSO <sub>4</sub>               | 0,0605 |

|                 | A.     |                                | B.      |
|-----------------|--------|--------------------------------|---------|
| Mg              | 0,0168 | MgCO <sub>3</sub>              | 0,0640  |
| J               | 0,0018 | NaJ                            | 0,0016  |
| Cl              | 0,0478 | SiO <sub>2</sub>               | 0,0260  |
| SO <sub>4</sub> | 0,2206 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,0024. |

Gesamtrückstand 0,6869.

Temperatur d. Quelle 11°.

E. Willm (1) untersuchte ferner die Hauptquelle (Nr. 1) und die kleine Quelle (Nr. 2) von *Challes*, 6 km von Chambery, Savoyen, entfernt und beweist durch eine Reihe von Experimenten, daß der Schwefel ausschließlich als HNaS im Wasser enthalten ist und die Entwicklung von Schwefelwasserstoff erst durch die Zersetzung der Dicarbonate eingeleitet wird. Die Analyse ergab an g im l :

|                                                 | 1.                                                                                                                                                                                                                            | 2.                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                 |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| S                                               | 0,2054 bis 0,2127                                                                                                                                                                                                             | 0,00887                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                 |
| CO <sub>2</sub> während d. Kochens abgeschieden | 0,0675                                                                                                                                                                                                                        | n. best.                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                 |
| N                                               | 24,8 ccm                                                                                                                                                                                                                      | " "                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                 |
| Absatz beim Kochen                              | <div> <div>CaCO<sub>3</sub></div> <div>MgCO<sub>3</sub></div> </div>                                                                                                                                                          | <div> <div>0,0772</div> <div>0,0496</div> </div>                                                                                                                             | <div> <div>0,1825</div> <div>0,0206</div> </div>                                                                                                                |
|                                                 | Summe                                                                                                                                                                                                                         | 0,1268                                                                                                                                                                       | 0,1581.                                                                                                                                                         |
|                                                 | <div> <div>SiO<sub>2</sub></div> <div>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></div> <div>HNaS</div> <div>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></div> <div>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></div> <div>NaCl</div> <div>NaJ</div> <div>NaBr</div> </div> | <div> <div>0,0227</div> <div>0,0059</div> <div>0,8591</div> <div>0,5952 <sup>1)</sup></div> <div>0,0688</div> <div>0,1554</div> <div>0,01285</div> <div>0,00876</div> </div> | <div> <div>0,0222</div> <div></div> <div>0,0059</div> <div>0,1146 <sup>2)</sup></div> <div>0,1557</div> <div>0,0222</div> <div>0,0080</div> <div>—</div> </div> |
| Beim Kochen in Lösung bleibend                  | Summe                                                                                                                                                                                                                         | 1,21851                                                                                                                                                                      | 0,8806.                                                                                                                                                         |
| Gesamtrückstand                                 |                                                                                                                                                                                                                               | 1,84581                                                                                                                                                                      | 0,4837.                                                                                                                                                         |

<sup>1)</sup> 0,9778 Dicarbonat entsprechend. — <sup>2)</sup> 0,1816 Dicarbonat entsprechend.

A. und G. de Negri (2) fanden im Wasser einer Quelle zu *Casteggio*, Provinz Cremona, Italien :

(1) Compt. rend. **88**, 618; Bull. soc. chim. [2] **38**, 297. — (2) Gazz. chim. ital. **8**, 120.

A. g im l, B. g im kg.

|                           | A.          | B.            |
|---------------------------|-------------|---------------|
| Sauerstoff                | 0,008029    | 0,0079656     |
| Stickstoff                | 0,026697    | 0,0263856     |
| Chlornatrium              | 8,997944    | 8,9265817     |
| Chlormagnesium            | 2,215240    | 2,1976587     |
| Chlorcalcium              | 0,831286    | 0,8246389     |
| Chlorkalium               | 0,298422    | 0,2910983     |
| Chlorammonium             | 0,004029    | 0,0039970     |
| Chlorlithium              | 0,002358    | 0,0023393     |
| Chlorrubidium             | Spur        | Spur          |
| Chlorcaesium              | Spur        | Spur          |
| Brommagnesium             | 0,046637    | 0,0462669     |
| Jodmagnesium              | 0,005325    | 0,0052827     |
| Calciumdicarbonat         | 0,282857    | 0,2806121     |
| Kohlens. Magnesium        | 0,065480    | 0,0649603     |
| „ Eisen                   | 0,006293    | 0,0062430     |
| „ Mangan                  | 0,000880    | 0,0008274     |
| „ Kobalt, Wismuth u. Zink | 0,000379    | 0,0003760     |
| Ammoniak                  | 0,069779    | 0,0692252     |
| Schwefels. Calcium        | 0,007493    | 0,0074325     |
| „ Baryum                  | 0,000358    | 0,0003502     |
| „ Strontium               | 0,000280    | 0,0002778     |
| Phosphors. Aluminium      | 0,000417    | 0,0004137     |
| Siliciumdioxid            | 0,031220    | 0,0309722     |
| Organische Substanzen     | 1,218928    | 1,2092540     |
| Wasser                    | 998,885274  | 985,9978961   |
| Summe                     | 1008,000000 | 1000,0000000. |

Spec. Gew. = 1,0079; Temperatur der Quelle in dem 11 m tiefen Quellschachte 11,5° bei 10° Lufttemperatur.

Nach Volumina, auf 0° und 760 mm Druck reducirt, beträgt der

Sauerstoff 5,6 ccm im l = 5,55 im kg.

Stickstoff 21,2 ccm im l = 21,00 im kg.

A. Funaro (1) publicirt Analysen der *Mutterlauge* und des *Mutterlaugensalzes* der Saline von *Volterra*, Provinz *Pisa*, Italien.

1. Mutterlauge von 25° Baumé. — 2. Mutterlauge von 30° Baumé. — 3. Sals.

|    | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO   | MgO    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> | Cl      | J     | Summe <sup>1)</sup> |
|----|-------------------|------------------|-------|--------|--------------------------------|-----------------|---------|-------|---------------------|
| 1. | 124,500           | 21,616           | 2,240 | 18,016 | 0,200                          | 12,174          | 186,050 | 0,012 | 364,807.            |

<sup>1)</sup> Nach Abzug einer dem Chlor äquivalenten Menge Sauerstoff (41,986) = 323,881.  
Hierzu 677,119 Wasser (aus der Differenz bestimmt); Gesamtsumme = 1000.

|    | NaCl   | MgCl <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | CaSO <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O |
|----|--------|-------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|------------------|
| 2. | 269,97 | 48,26             | 0,15                            | 42,76                          | 2,90                            | 1,88              | 684,00.          |

Summe = 1000 (unbedeutende Differenz gegenüber den Einzelposten).

|    | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO   | MgO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> | Cl     | J     | H <sub>2</sub> O |
|----|-------------------|------------------|-------|-------|--------------------------------|-----------------|--------|-------|------------------|
| 3. | 28,760            | 4,994            | 0,517 | 4,161 | 0,046                          | 2,812           | 42,979 | 0,002 | 25,411.          |

Summe = 109,682, nach Abzug einer dem Chlor äquivalenten Menge Sauerstoff (9,685) = 99,997.

H. Jahn (1) analysirte die warmen Quellen der *Thermopylen*, Griechenland. Die Temperatur bestimmte Er zu 38,97 bis 40,95°.

In 10000 Theilen :

| CaSO <sub>4</sub> | KCl    | NaCl             | CaCl <sub>2</sub> | MgCl <sub>2</sub> | CaCO <sub>3</sub> |
|-------------------|--------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 7,1485            | 2,2059 | 65,7250          | 8,7940            | 12,0280           | 7,9870            |
| MgCO <sub>3</sub> | FeS    | SiO <sub>2</sub> | Summe             | X <sup>1)</sup>   |                   |
| 0,7265            | 0,0945 | 0,8500           | 104,9994          | 104,20.           |                   |

<sup>1)</sup> Direct bestimmt.

Anßerdem 1,58594 g halbgebundene und 4,891 g = 2527,71 ccm (für Quellentemperatur und Tagesbarometerstand, 771,99 mm, berechnet) freie Kohlensäure, sowie 0,082099 g = 61,076 ccm Schwefelwasserstoff.

C. Meymott Tidy (2) veröffentlicht die Resultate der Controle der *Londoner* Trinkwässer in den Monaten December 1877, Januar, Februar, März, April, Mai, Juni, Juli, August, September, November 1878 (3). G. Bischof (4) erhebt Einwände gegen die bei der Analyse angewandte Methode der Stickstoffbestimmung. — A. J. Cownley (5) dehnte die Untersuchung der *Londoner* Wässer auf eine Reihe der Badewässer aus, indem Er die Verunreinigungen derselben durch Experimente, welche die Höhe des Einflusses der Benutzung durch Badende constatiren sollten, controlirte.

(1) Ber. 1878, 218. — (2) Chem. News 37, 53, 68, 154, 202, 286, 361; 38, 37, 72, 199, 221, 276. — (3) Vgl. JB. f. 1877, 1887. — (4) Chem. News 38, 181; vgl. diesen JB. 8. 1260. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 8, 381.



Nach E. Wroblewsky (1) enthält eine bei *Ekaterinodar*, Kaukasus, entspringende Quelle :

In 1000 Theilen :

| SiO <sub>2</sub>               | CaCO <sub>3</sub> | CaSO <sub>4</sub> | CaS               | Ca <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | BaSO <sub>4</sub> | SrSO <sub>4</sub> |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| 0,08190                        | 0,88218           | 0,08688           | 0,18141           | 0,00507                                       | 0,00210           |                   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeCO <sub>3</sub> | MgCl <sub>2</sub> | MgSO <sub>4</sub> | MgBr <sub>2</sub>                             | MgJ <sub>2</sub>  |                   |
| 0,02119                        | 0,00651           | 0,60188           | 0,12821           | 0,07621                                       | 0,03054           |                   |
| NaCl                           | KCl               | LiCl              | H <sub>2</sub> O  | CO <sub>2</sub>                               | Spec. Gew.        |                   |
| 14,05291                       | 0,18276           | 0,01488           | 0,05259           | 0,82579                                       | 1,0118 bei 16,5°. |                   |

O. Hehner (2) analysirte ein braungefärbtes Wasser, das aus einer 32 km von der *Oapstadt* entfernten Quelle stammt und durch einen hohen Gehalt an freien Säuren ausgezeichnet ist :

In 100000 Theilen :

| HCl <sup>1)</sup> | N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>1)</sup> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>1)</sup>     | SO <sub>3</sub> <sup>1)</sup>  | FeSO <sub>4</sub>               | Fe <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>12</sub> | Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>12</sub> |
|-------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 9,80              | 0,64                                        | 14,58                                           | 81,21                          | 1029,46                         | 218,30                                         | 525,19                                         |
| CaSO <sub>4</sub> | MgSO <sub>4</sub>                           | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |                                                |                                                |
| 100,74            | 188,87                                      | 28,20                                           | 2,29                           | 7,24                            |                                                |                                                |
| Summe             |                                             |                                                 | Spec. Gew.                     |                                 |                                                |                                                |
| 2155,42           |                                             |                                                 | 1,0205 bei 15,5°.              |                                 |                                                |                                                |

<sup>1)</sup> Frei.

#### Meteoriten.

St. Meunier und G. Tissandier (3) wiesen die eigenthümlichen magnetischen *Kügelchen* (4), die Tissandier zuerst im Schnee und Regenwasserrückstand gefunden hatte und denen Er kosmischen Ursprung zuschreibt, in den Sedimenten mehrerer heutiger Meere, sowie in festen Sedimentgesteinen verschiedener Altersperioden nach.

(1) Bull. soc. chim. [2] 33, 486; Ber. 1878, 1848 (Corresp.). — (2) Chem. News 33, 249. — (3) Compt. rend. 33, 450. — (4) Vgl. JB. f. 1878, 1810.

St. Meunier (1) stellte durch Einwirkung von Wasserstoff auf Gemenge der betreffenden Chlortüre *Eisennickellegierungen* dar, so namentlich Tănit ( $\text{Fe}_6\text{Ni}$ ) in spiefsigen Krystallen, vermuthlich verzerrten Hexaëdern. Widmanstätten'sche Figuren erhielt Er durch Aetzung, wenn Er auf einer schon gebildeten Legirung durch Wiederholung des Experimentes eine zweite, etwas anders zusammengesetzte Legirung sich ablagern liefs. Wandte man Olivinfelskörner an, als Träger der sich niederschlagenden Legirungen, so resultirten die Ueberzüge und Cämentirungen des steinigen Materials durch Nickeleisen, wie sie den „*Syssidères concrétionnées*“ (2) eigen sind.

A. Daubrée (3) legte der französischen Academie ein Ihm von E. Süfs übermitteltes Stück Kalkstein vor, welches oberflächliche Eindrücke den „*Fingereindrücken*“ der Meteoriten vollkommen ähnlich aufwies. Das Stück entstammt einer Cementfabrik und die Eindrücke entstehen, wenn glühende Kalksteine rasch durch einen starken Strom kalter Luft abgekühlt werden. H. Hauenschild (4), der ursprüngliche Beobachter der Erscheinung, schildert sie ausführlich.

J. L. Smith (5) giebt weitere Details über Seinen *Daubréilith* (6), den Er im Meteoriten von Cohahuila in größeren Mengen sammeln konnte. Da das Mineral weder in Chlorwasserstoff, noch in Fluorwasserstoff, wohl aber in Salpetersäure löslich ist, so lassen sich die beiden ersteren benutzen, um dasselbe vom einschließenden Troilit zu trennen. Es resultiren schwarze glänzende Schüppchen, die nach einer Richtung hin spaltbar zu sein scheinen, unmagnetisch, nach dem Glühen etwas magnetisch. In Salpetersäure löst sich die Substanz ohne Abscheidung von Schwefel, aber unter Zurücklassung von etwas Kohlenstoff. Smith giebt dem Daubréilith die dem Chromeisen unter den Oxyden

(1) Compt. rend. 37, 855; vgl. diesen JB. unter „Südamerikanische Meteoriten“. — (2) Vgl. JB. f. 1873, 1248. — (3) Compt. rend. 36, 517. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 172. — (5) Compt. rend. 37, 388; Sill. Am. J. [8] 18, 270; Ann. Chem. 1874, 804; im Ausz. Zeitschr. Kryst. 2, 79 u. 328. — (6) Vgl. JB. f. 1876, 1315.

entsprechende Formel  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ . Auch in den Meteoriten von Toluca, Sevier County (Tennessee) und Cranbourne (Australien) gelang es Daubréolith nachzuweisen.

A. Analyse. — B. auf 100 berechnet. — C. Werthe der Formel.

|            | S     | Cr    | Fe    | Summe |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| A. (gef.)  | 42,69 | 35,91 | 20,10 | 98,70 |
| B. (corr.) | 43,26 | 36,38 | 20,36 | 100   |
| C. (ber.)  | 44,29 | 36,83 | 19,88 | 100.  |

J. v. Schröckinger (1) erklärt eine von A. Pöllner als Meteoreisen analysirte Masse, die 1877 im Ziegenrücken-Walde bei *Elbogen*, Böhmen, gefunden worden war, für eine Eisensau. Die Schnittfläche zeigte die Structur von Eisendamas, während die chemische Analyse bei Abwesenheit von Nickel und Kobalt 2,7 Proc. Graphit, 1,5 Proc. Zinn, 0,9 in heißer Salzsäure unlösliches und 94,9 Proc. lösliches Eisen ergeben hatte.

G. Tschermak (2) berichtet über einen Meteoritenfall, der sich bei *Tieschitz*, 42 km ostnordöstlich von Brünn, am 15. Juli 1878 2 Uhr 45 Min. Nachmittags ereignete. Der Stein, 28 kg schwer, wurde noch warm aus dem Ackerboden, in welchen er 0,5 m tief eingeschlagen hatte, entnommen, ist mit einer schwarzen Rinde bedeckt, auf der Brustseite mit feinen radialen Erhabenheiten, auf der Rückenseite mit starken Runzeln, besonders am Rande mit sog. Fingereindrücken. Seine Form ist die einer schiefen vierseitigen Pyramide von 30 cm Höhe und 26 cm Breite. In aschgrauer Grundmasse liegen kleine Kügelchen und Splitter. Die ersteren zeigen bald Eindrücke, bald Auswüchse, einige auch concentrische Structur, Beobachtungen, welche Tschermak veranlassen, Seine frühere Ansicht (3), wonach solche Kügelchen Zerreibungsproducte schon erkalteten vulcanischen Materials seien, fallen zu lassen und sie vielmehr für durch Zerstäubung entstandene Tropfen einer vulcanischen

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1878, 360. — (2) Zwei Separatabdrücke aus Wiener Acad. Ber. — (3) Vgl. JB. f. 1875, 1807.

Schmelze zu erklären. An mineralischen Bestandtheilen lassen sich im Meteoriten Olivin (öfter in Krystallen), Bronzit (samt den Uebergängen zum Enstatit), Augit, Magnetkies und Nickel-eisen nachweisen; Feldspath ist, wenn überhaupt vertreten, nur in minimaler Menge vorhanden. Die von J. Habermann ausgeführte Analyse ergab :

| SiO <sub>2</sub>              | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | MnO  | MgO   | CaO        | Na <sub>2</sub> O |
|-------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------|------------|-------------------|
| 40,28                         | 1,98                           | 19,48 | 0,82 | 20,55 | 1,54       | 1,58              |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | S                              | Fe    | Ni   | Summe | Spec. Gew. |                   |
| 0,22                          | 1,65                           | 10,26 | 1,81 | 99,02 | 3,59.      |                   |

E. Cohen (1) untersuchte den am 31. März 1875 zu Zsadány, Temesvar Comit., Banat, gefallenem Meteoriten. Auf optischem und chemischem Wege ergaben sich als mineralische Bestandtheile : Olivin, Bronzit, Enstatit, Hypersthen (?), Troilit und Nickeleisen. — Auch V. Wartha (2) publicirt eine Mittheilung über den Zsadányer Meteoriten. Derselbe ist äußerlich rauh, grau gefärbt, leicht zerreiblich. Auf der frischen Oberfläche erkennt man außer Eisen Troilit, weisse Krystalle und schwarze Oktaëder. Die letzteren lassen sich bei Anwendung von Flusssäure isoliren und erweisen sich als Picotit, den Wartha auch im Steine von Knyahinya auffand. Eine besondere Probe (Zusammenreiben mit Kaliumdisulfat) ergab, daß der Schwefel sowohl im Zsadányer als im Knyahinyaer Steine als Troilit und nicht als Eisenkies enthalten ist. Behufs der Untersuchung etwa eingeschlossener Gase schmolz man den Stein in eine am Ende zu einem Capillarröhrchen ausgezogene Glasröhre ein, erhitze und pumpte mit einer Geißler'schen Pumpe aus. Das Gas-spectrum wurde durch Ueberspringen elektrischer Funken im Capillarröhrchen hergestellt, lieferte aber nur eine schwache Wasserstoffreaction. Zur einleitenden mechanischen Analyse des Steins bediente sich Wartha folgender Methode: der Stein wurde gepulvert, mit Alkohol geschlämmt, die eisenhaltigen Parteen mit einem magnetischen Federmesser ausgezogen, unter Alkohol

(1) Im Anss. Jahrb. Min. 1878, 747. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 17, 481.

wiederholt gepulvert und so von noch anhängenden mineralischen Bestandtheilen befreit. Hierbei unterlag das Eisen der sonst rasch eintretenden Oxydation nicht.

S. M. Losanitch (1) analysirte Meteorsteine, die am 13. October 1877 Nachmittags gegen 2 Uhr vor vielen Augenzeugen bei *Sokol-Banja*, Kreis Alexinatz (Aleksinac), Serbien, als Resultate der Explosion einer leuchtenden Kugel niederfielen. Die Steine, 10 an der Zahl, von denen einer 38 kg, zwei 16 kg, sämmtliche etwa 80 kg wogen, vertheilten sich auf einer Fläche, deren Längsachse, nach Nordstüd orientirt, etwa 12 km, auf 2 km Breite betrug. Das schwerste Stück war 1 m tief in die Erde eingeschlagen. L. Kleritj glaubt den Höhepunkt des Meteoriten im Momente der Explosion auf 7 km berechnen zu können. Alle Steine besitzen eine 0,5 mm dicke Kruste mit unregelmäßigen Vertiefungen. Im Innern bestehen sie aus braunen und gelben Kügelchen, durch eine aschgraue Masse cämentirt. Die Masse enthält 3,7 bis 3,8 Proc. Eisen neben 96,3 bis 96,2 Proc. Silicat und etwas Schwefeleisen. Eine Analyse des isolirten Eisens ergab 78,13 Proc. Fe, 21,70 Proc. Ni und 0,17 Proc. Cu, die des Schwefeleisens 63,84 Proc. Fe (FeS erfordert 63,64 Proc. Fe). Zur Gesamtanalyse wurde die Schmelzrinde abgetrennt, das Eisen aber nicht erst ausgezogen.

A. in Salzsäure zersetzlich, nach drei Bestimmungen 60,50; 61,44; 61,79 Proc.; B. unsersetzlich.

|    | SiO <sub>2</sub> | FeO   | MgO   | MnO   | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Fe   | Ni   | FeS  | FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
|----|------------------|-------|-------|-------|-------------------|------------------|------|------|------|----------------------------------|
| A. | 32,24            | 28,41 | 30,53 | 0,20  | 0,43              | 0,09             | 0,70 | 0,17 | 6,78 | —                                |
| B. | 56,66            | 28,55 | 20,84 | 0,008 | —                 | —                | —    | —    | —    | 0,11                             |

Summen: A. = 99,55; B. = 101,168. — Spur von Phosphor.

Auch E. Döll (2) bespricht diesen Fall an der Hand ausführlicher Berichte von Augenzeugen und instructiver Kartenskizzen. Er macht auf die eigenthümliche Structur einer Stelle des ihm vorliegenden Steines aufmerksam: die braunen Kügelchen werden von der hier sandig erscheinenden grauen

(1) Ber. 1878, 96. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1877, 283.

Masse mehrmals schalenförmig umgeben, also eine den Pisolithen sehr ähnliche Structur. Ferner weist Er darauf hin, daß sich dieser Fall einer Nordstüdzone anschließt, welche schon zahlreiche Meteorsteine geliefert hat, und giebt folgende Uebersicht :

| Ort :        | Fallzeit :      | Länge östl. von Greenwich : |
|--------------|-----------------|-----------------------------|
| Sokol-Banja  | 1877, Oct. 18.  | 20°53'                      |
| Kaba         | 1857, April 15. | 21°16'                      |
| Kakowa       | 1858, Mai 19.   | 21°38'                      |
| Knyahinya    | 1866, Juni 9.   | 22°30'                      |
| Ohaba        | 1857, Oct. 10.  | 23°50'                      |
| Borkut       | 1852, Oct. 13.  | 24°17'                      |
| Meső-Madaras | 1852, Sept. 4.  | 24°19'                      |
| Lenarto      | 1815 gefunden   | 21°40'                      |
| Pultusk      | 1868, Juni 30.  | 21°28'                      |
| Oesel        | 1855, Mai 13.   | 22°30'                      |
| Bialystock   | 1827, Oct. 5.   | 23°10'                      |
| Larissa      | 1827, Juni 7.   | 22°35'                      |
| Widdin       | ?               | 22°25'                      |
| Seres        | 1818, Juni.     | 23°25'.                     |

R. Prendel (1) untersuchte einen Meteorstein, der mit vielen anderen am 7. Juni 1876 bei *Vavilovka*, Gouv. Cherson, Rußland, niedergefallen war. Eine schwarze Schmelzrinde umschließt das graue, mit eckigen Flecken übersäte Innere, in welchem sich von metallischen Substanzen Nickeleisen und Magnetkies nachweisen lassen. Die Analyse ergab :

| SiO <sub>2</sub> | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | X <sup>1)</sup> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Y <sup>2)</sup> | Ni   | Summe  |
|------------------|-------|--------------------------------|------|-----------------|--------------------------------|-----------------|------|--------|
| 53,81            | 18,54 | 8,75                           | 2,07 | 1,14            | 9,41                           | 5,26            | 0,70 | 99,68. |

<sup>1)</sup> Alkalien. — <sup>2)</sup> Magnetkies.

Spec. Gew. = 8,51.

M. Hiriakoff und Inostrantzeff (2) berichten über einen zu *Berdjansk* im Taurischen Gouvernement aufgefundenen Meteoriten im Gewichte von 2,256 kg, der neben Nickeleisen nur eingesprengten Olivin und Troilit erkennen läßt. Beim Anätzen entstehen keine Figuren, sondern eine schwammige

(1) Im Auss. Jahrb. Min. 1878, 868. — (2) Im Auss. Jahrb. Min. 1878, 653.

Structur, vielleicht durch Zersetzung eingeschlossener Olivinkörner. Das spec. Gewicht wurde zu 6,63 bestimmt.

G. Tschermak (1) erhielt zwei Steinfragmente zur Untersuchung, welche von dem von H. Abich (2) früher berichteten Meteorsteinfall bei *Gromaja* am Terek, Kaukasus, herrührten. Es zerplatzte damals, am 28. Juni 1861, ein Meteor und lieferte „viele“ Stücke, welche aber mit Ausnahme eines einzigen angeblich in den Terek fielen. Der allein aufgefundene Stein war in schiefer Richtung 0,5 m tief in den Boden eingedrungen und wurde noch heiß ausgegraben. Seine Form war die eines grossen Hagelkorns von 16 zu 15 zu 10 cm, sein Gewicht 61620 Gran = 3826 g. Zur Untersuchung lagen zwei Fragmente des Steins zu 1970 und 1482 g vor, das eine in Folge von Reinigungsversuchen stark oxydirt. In einer sehr zerklüfteten schwarzgrauen Grundmasse liegen rundliche, selten eckige Einschlüsse. An Mineralien sind nachweisbar: Olivin, Bronzit, beziehungsweise Enstatit (zähe Kügelchen, mitunter blaß umrandet, bildend), Augit, Magnetkies, wenig Eisen, während die auch im Dünnschliff dunkel bleibende Grundmasse durch die auf chemischem Wege gefundene kohlige Substanz gefärbt sein dürfte. Die von Plohn ausgeführte Analyse ergab:

A. oxydirtes Stück; B. frisches; C. berechneter Gesamtgehalt.

|    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | CaO  | MgO   | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | C    | H    | X <sup>1)</sup>    |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------|------------------|-------------------|------|------|--------------------|
| A. | 34,02            | 3,46                           | 4,78                           | 29,07 | 3,24 | 23,72 | 0,30             | 0,63              | 0,68 | 0,17 | —                  |
| B. | —                | —                              | —                              | —     | —    | —     | —                | —                 | 0,96 | —    | 2,15 <sup>2)</sup> |
| C. | 33,78            | 3,44                           | —                              | 28,86 | 3,22 | 23,55 | 0,30             | 0,63              | 0,68 | 0,17 | 5,37.              |

<sup>1)</sup> In B. Schwefel, in C. Magnetkies. — <sup>2)</sup> Eine Controlbestimmung ergab 2,11 Proc.

Summen: A. = 100,07; C. = 100.

Für die Berechnung wurde angenommen, daß das Eisenoxyd in A wesentlich von oxydirtem Magnetkies herrühre; vielleicht ist aber auch etwas gediegenes Eisen anzunehmen, wie denn auch mehr Eisenoxydul vorhanden ist, als die nachweisbaren

(1) Min. Petr. Mitth. [2] II, 153; im Ann. Jahrb. Min. 1873, 363. —

(2) Vgl. JB. f. 1862, 852.

Mineralien verlangen. Die Alkalien sind wohl auf geringe Mengen Feldspath zu beziehen. Das spec. Gew. wurde an einem Stücke zu 3,45, an grobem Pulver zu 3,55 bestimmt.

J. W. Mallet (1) beschreibt ein Meteoreisen, das seit Jahren theils dem Mauerwerk einer Scheune eingefügt gewesen war, theils als Ambos gedient hatte, bis es in die Hände eines Sachverständigen gerieth. Dem Aeußeren und der chemischen Beschaffenheit nach gehört es als viertes Exemplar zu den drei von Mallet (2) aus *Augusta County*, Virginien, seiner Zeit beschriebenen Meteoreisen. Es stimmt damit auch der Umstand, daß ein Sklave von dem Grundstück, auf welchem damals die drei Massen gefunden wurden, auch dieses Stück zuerst zum Verkaufe angeboten und als dieses Angebot ohne Resultat blieb, als werthlos weggeworfen hat. Das Eisen ist sehr homogen, nur von Schreibersit durchzogen und mit einigen Troilitflecken versehen. Es wiegt 68,950 kg und ist 45,7 zu 20,3 zu 29,2 cm groß (die Abhandlung ist von einer Abbildung begleitet). Die Widmanstätten'schen Figuren erscheinen beim Anätzen in seltener Schönheit. Eine von J. R. Santos ausgeführte Analyse ergab :

| Fe     | Ni    | Co    | Cu    | P     | S     | C     | SiO <sub>2</sub> | Summe   |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|---------|
| 91,489 | 7,559 | 0,608 | 0,021 | 0,068 | 0,018 | 0,142 | 0,108            | 99,968. |

Spur von Sn und Cl, letzteres als FeCl<sub>2</sub>.

J. L. Smith (3) hält das Eisen von *Ovifak* (4) für terrestrisch und zwar für ein secundäres Product, durch die reducirenden Einwirkungen von Lignit und anderen organischen Stoffen auf den Eisengehalt des eruptirenden Basaltes entstanden. Aus Daubrée's (5) Referat über Smith's Arbeit entnehmen wir die Notiz, daß Smith in dem graphitischen Gemengtheil des Eisens *Korund* und *Spinell* nachwies.

(1) Sil. Am. J. [3] 11, 327. — (2) Vgl. JB. f. 1871, 1242. — (3) Compt. rend. 87, 674. — (4) Vgl. JB. f. 1877, 1896; f. 1876, 1818; f. 1874, 1846; f. 1878, 1252; f. 1871, 1240. — (5) Compt. rend. 87, 911.



St. Meunier (1) erhielt eine dem Eisen von *Santa Catharina* (2) vollkommen gleiche Breccie, als Er über rothglühendes Eisen Schwefelwasserstoff leitete. Kleinere Eisenstückchen erwiesen sich nach dem Experiment verkittet durch Schwefeleisen und nach der Art der Verknüpfung dem genannten Meteoreisen vollkommen gleich. — Auch Daubrée (3) widmet diesem Eisen noch eine Notiz, indem Er die zahlreichen Klüfte hervorhebt, welche die Masse durchziehen und die nicht immer durch verkittendes Material erfüllt sind, sondern häufig das Eisen zu einem Haufwerk polyëdrischer Fragmente machen. So bestand eine Masse von 23 kg Gewicht aus 1350 einzelnen Stückchen.

(1) Compt. rend. 98, 948. — (2) Vgl. JB. f. 1877, 1898. — (3) Compt. rend. 98, 1438.



## Autorenregister.

---

- Abney**, Photographie des rothen und infrarothem Spectrums 187 f.; Beschleunigung von Oxydation durch das wenigst brechbare Ende des Spectrums 188; Entwicklung photographischer Bilder 1196.
- Achardi (A. d')**, Ursprung der Bor säure und der Borate 1212 f.
- Adair (A.)**, siehe Michael (A.).
- Adams (H.)**, Vermehrung der Gasmenge bei der Leuchtgasfabrikation 1164.
- Adams (W. G.)**, neues Polariskop 166.
- Ador (E.)**, siehe Rilliet (A.).
- Ador (E.) und Rilliet (A.)**, Vorkommen von Isoxylol im Xylol 387.
- Affleck**, Stand der Schwefelsäuretechnik 1121.
- Alander (B.)**, Umwandlung von Rhodan ammonium in Ferrocyan kalium 1164.
- Albright**, Margan und Woolworth, Hexaäthylbenzol 405.
- Alger**, siehe Burnard.
- Allen (A. H.)**, Molybdänsäure als Reagens auf Phenol im Kresot und auf Alkaloide 1069; Unterscheidung von Carbol säure, Kresylsäure und Kresot 1079.
- Allihn (F.)**, Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Acetessigäther 707 f.
- Almén**, Salicylsäure reactionen 1079.
- Altman**, siehe Heinzelmann.
- Amagat (E. H.)**, Zusammendrückbarkeit eines, nicht näher bezeichneten Gases bei hohem Druck und 18,5° 48.
- Amato (D.)**, Olivil 956.
- Andreae (G. L.)**, Temperaturregulator, Beschreibung 68.
- Andreasch (R.)**, Asche der Garten nelke 970, der Gartenrose 970 f.
- Annaheim (J.)**, Tetranitroxysulfobenzid 861 f.
- Anschütz (R.)**, Halogenderivate des Phenanthrens 428 f.; Reduction von Phenanthrendibromür und Stilbenbromür durch Cyankalium 424; Verhalten von Anthrachinon gegen Aetkalk 681; Pyrocondensationsgeesetz 681 f.; Einwirkung von maleins. Silber auf Aethyljodid 718; Nachweis von Fluoren im Phenanthren und Anthracen 1078.
- Anschütz (R.) und Japp (F.)**, Constitution des Phenanthrens und des Diphenylketons 670.
- Anschütz (R.) und Kinnicutt (L.)**, Anwendung einer Lösung von Bromwasserstoff in Essigsäure 829; Zimmtsäure-Aethyl- und Methyläther 798.
- Anthon (Fr.)**, Verbesserung geringerer Stärkesyrup 1148 f.
- Armsby (P.)**, Absorptionskraft des Bodens für Basen 1141 f.
- Armstrong**, Constitution des Camphers 689.

- Armstrong und Caskell, Bildung von Camphin und Lauroi bei der Darstellung von Carvacrol nach Fleischer-Kekulé 689.
- Armstrong und Matthews, Bromcampher 689.
- Aronheim (B.), Organosinnverbindungen 862 f.
- Arrot, Darstellung von Natron 1128.
- Arzruni (A.), Krystallform des Dibromdiphenylmethans 396; Krystallform des salzs.  $\alpha$ -m-Xylidins 795 f., des salzs.  $\beta$ -m-Xylidins 796; Krystallform der Nitrophenylbenzoesäure 815; Krystallform des Zinn-diphenylchlorids 868; Arsenkiese 1204 f.; Einschlüsse im Dolomit 1222.
- Atterberg (A.), vermuthliche Nichtexistenz des  $\beta$ -Naphtalintetrachlorids 391; Formel des Fluoranthens 400; Verhalten von Fichtenholstheer und schwerem Theeröl der schwedischen Holzölfabriken 1172 f.
- Auerbach (F.), Untersuchung des Leitungswiderstands des Eisens 141.
- Aumann (J. H. S.), Verhalten von Magnesia gegen Aluminium 240; Darstellung von Spinellen 1216.
- Austen (P. T.), p-Brom- $\beta$ -dinitrophenol 550.
- Avenarius (M.), Gesetze der Abhängigkeit des Volums einer Flüssigkeit von der Temperatur 69.
- Ayrton (W. E.), elektrische Eigenschaften von Wachs und Chlorblei 147.
- Ayrton (W. E.) und Perry (J.), Untersuchung der Wärmeleitung in einer Steinkugel 78; elektromotorische Kraft von Ketten 180, 181; neues galvanisches Element 183; elektromotorische Kraft von Kupfer und Zink mit schlechten Leitern 183; Abhängigkeit der Leitung schlechter Leiter von der Temperatur 144; Leitung und spezifisches Induktionsvermögen von Eis und Wasser, der Dielektrica 147.
- Bachet (J. M.) und Savalle (J. D.), Ueberführung von Stärkemehl in Dextrin und Stärkesucker durch Kohlensäure 1148; Ueberführung von Stärke in Dextrin und Traubensucker durch Kohlensäure 1154.
- Badoureaux, Nickelgewinnung 1105 f.
- Baerle (van), Papierfabrikation 1174.
- Bärfsmann (R.), siehe Limpriecht (H.).
- Baeyer (A.), Synthese des Oxindols 508 f., des Isatins und des Indigblaus 509.
- Baeyer (A.) und Burkhardt (J. B.), Diimidophenolphthalein und Tetrabromdiimidophenolphthalein 551; Einwirkung von Kali auf Phenolphthalein 630.
- Baeyer (A.) und Schraube (C.), Diphenyltetrabromchinon (Bromrochinon) 652 f.; Bromrohydrochinon 653.
- Baker (H.), Oxyfluoride des Vanadiums 298.
- Baker (J. E.), siehe Letts (E. A.).
- Baker (W.), Abscheidung des Phosphors aus dem Gußeisen 1102.
- Balbiano (L.),  $\beta$ -Monochlorbuttersäure 708 f.; Monochlorisobuttersäure-Aethyläther 704 f.
- Ballin, siehe Forcaud (de).
- Ballo (M.), Donauwasser 1294 f.; Offener Bitterwasser 1305; Therme am Fuße des Blocksberges, Süddeutsche Offens 1306.
- Balson, Arsenkies 1205.
- Baltus (E.), siehe Béchamp (J.).
- Bannow (A.), Fabrikation wissenschaftlicher Apparate 1184.
- Bantlin (A.), m-Nitrophenol 545 f.; Resorcin, Styphninsäure, Dinitrophenole 547 f.
- Barbieri (J.), Eiweißkörper der Kürbissamen 982; siehe Schulze (K.).
- Barilari (S.), monokline Schwefelkristalle 201.
- Barral (J. A.), Nitrate der Rübenarten 968.
- Barsylowsky (J.), m-Hydrasotoluid und m-Tolidin, Verhalten des m-Tolidins gegen rothes Blutlangerak und Aetkali, Oxydation von p-Tolidin mit übermangans. Kalium 505 f.
- Barth (L.), Verhalten von Thymol gegen schmelzendes Kali 588; Constitution der Dioxybenzoesäure aus Disulfobenzoesäure 763; Verhalten von Thymol gegen Kaliumhydrat 807 f.

- Barth (L.) und Goldschmidt (G.), Ellagsäure 819.
- Barth (L.) und Schreder (J.), Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenol 588.
- Barth (L.) und Weidel (H.), Einwirkung von Salzsäure auf Resorcin 554.
- Barth (M.), Invertin 1082 f.
- Bartoli (A.), Zersetzung des Wassers, Durchgang des galvanischen Stroms durch Wasser 154.
- Baswitz (M.), Einwirkung von Diastase auf Stärke 1034 f.; Einwirkung des Malzes auf Stärkekleister 1156.
- Baubigny (A.), Darstellung von Nickel-oxydoxydul 286.
- Bauer (A.) und Schuler (J.), Synthese der Pimelinsäure 788 f.
- Bauer (M.), Hydrohämaturie. 1218; Cyanit 1286.
- Baumann (E.), Aetherschwefelsäuren der Phenole 588 f.; siehe Christiani (A.).
- Baumhauer (H.), Actaversuche an Quarzkrystallen 6, 1218; siehe Hirschwald (J.).
- Bayer (H.), Cholsäure aus Menschen-galle 1004.
- Bayeres de Torres (José de), siehe Drouin (A.).
- Bayley (Th.), Beziehung zwischen der Farbe des Kupfers und seiner Salze 159; Einwirkung von Filtrirpapier auf Metallsalzlösungen 1054 f.; Bestimmung von Kupfer, Zink und Nickel in Legierungen 1066.
- Beamer (M.), Bestimmungen von spec. Gewichten 25.
- Beauregard (L.), Forellenstein 1284.
- Béchamp (A.), Gährung 1016; Sprosspilzschleim 1029.
- Béchamp (J.) und Baltus (E.), Einwirkungen verschiedener Eiweißkörper auf den thierischen Organismus 1011 f.
- Bechi (E.), über das Auftreten von Borsäure in den toscanischen Maremmen 229.
- Beck (C.), Dioxydiphenylmethan 591.
- Becke (F.), Evansit 1280; Vorkommen von Akmit 1252.
- Becker (F.), Undecylensäure 735 f.; Wägung im Vacuum 1039; Antimonbestimmung in Erzen 1052.
- Beckmann (E. O.), Dialkylsulfone 531 f.; Aethylendiäthylsulfid und dessen Sulfoxyd, Dialkylsulfide gegen Salpetersäure 583; Oxydation von Sulfiden 534.
- Beckurts (H.) und Otto (R.), Darstellung von Sulfuryloxychlorid 206 f.; Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin auf Toluol 385; Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin auf Xylol 387; Einwirkung von Schwefelsäuremonochlorhydrin auf Monochlorbenzol 416; Einwirkung von Monobrombenzol auf Schwefelsäuremonochlorhydrin 417; Thiophenol gegen Schwefelsäurechlorhydrin 558; Darstellung von p-Toluoldisulfid 572; Einwirkung von Phosphorchlorid auf Brenstraubensäure 700 f.; aromatische Sulfone 859.
- Beco (J.), Zinkindustrie in den Vereinigten Staaten 1107.
- Becquerel, Herstellung galvanischer Kobaltfibrartige 1116.
- Beetz (W.), elektromotorische Kraft und innerer Widerstand von Thermoäulen 135; Elektricitäts-erregung beim Contact fester und gasförmiger Körper 138 f.
- Beilstein (F.), Perchlorphenolchlorid 543 f.; Scheidung von Zink und Nickel 1064.
- Beilstein (F.) und Kurbatow (A.), Untersuchungen über Tri- und Tetrachlorbenzole 416; Verhalten aromatischer Chlornitroderivate gegen Schwefelalkalien 430 f.; Darstellung und Derivate der drei noch fehlenden möglichen Dichloraniline, der drei Trichloraniline 462 f.; Siedepunkt und Schmelzpunkt des Dichloranilins (1, 3, 5), Nitration des symmetrischen Dichloranilins, Chlornitroaniline 463 f.; Darstellung von Chlorphenylendiamin 465.
- Beilstein (Th.), Chlorirung von m-Chloracetanilid 462.
- Bel (J. A. le), über rechtstrehenden Amylalkohol 525.
- Bel (J. A. le) und Greene (W. H.), Darstellung von Pseudobutylen (Dimethyläthylen) 378; Einwirkung von Methylalkohol auf Zinkchlorid 368; Einwirkung von Chlorsink auf Methylalkohol 518.

- Bell (Ch. A.), Pyrrol und seine Derivate 620 f.; siehe Watts (C. W.).
- Bell (J. L.), Ausscheidung von Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor im Bessemer-Converter 1103; Entphosphorung des Eisens 1108.
- Bellati (M.), siehe Naccari (A.).
- Bellucci (G.), Nichtvorkommen von Wasserstoffhyperoxyd in Pflanzensäften 948.
- Bemmelen (M. van), Absorptionskraft des Bodens 1141 f.
- Benda, siehe Nowak.
- Bendix (J.), Ueber o-Oxyphenylsulfoharnstoff 552.
- Benedikt (K.), Mononitrobreuscatechin 558 f.; über Pentabromresorcin und Tribromresorcin 560; Trinitrosophloroglucin 570; siehe Weselsky (P.).
- Bentley, Opium aus Shanghai 872.
- Benzinger (E.), siehe Kämmerer (H.).
- Berdell (Th.), Lionit 1200.
- Berend (L.), Identität des Rhamnaldulcits mit Isodulcits 529.
- Berendes (J.), siehe Schmidt (E.).
- Berglund (E.), Amidosulfonsäure und deren Salze 210, 211.
- Bernard (Cl.), Gährung 1014 f.
- Bernard (J.), siehe Livon (Ch.).
- Bernthsen (A.), Amidine und Thiamide einbasischer organischer Säuren 744 f.; Darstellung von Thiamiden 672 f.
- Bernthsen (A.) und Klinger (H.), Charakter der Verbindungen von Jodalkalien mit Thiobarnstoff 355 f.
- Bernthsen (A.) und Trompeter (H.), Darstellung von Amidinen 749 f.; Basen aus  $\alpha$ -Toluyldiamin und Benzonnitril 750.
- Bert (P.), Wirkung der verschiedenen Lichtstrahlen auf Pflanzen 939 f.; Anästhesie durch Stickoxydul und Sauerstoff 1007; Form, in der die Kohlensäure im Blut und in den Geweben sich findet 995 f.
- Berthelot, Metallchloride gegen die Aetherification 14; Verflüsigung von Sauerstoff und Wasserstoff 15; Schmelzpunkte des Salpetersäuremonohydrats, des Chloroforms, des wasserfreien Chlorals, der krystallisierten Phosphorsäure  $\text{PO}_4\text{H}_3$  85; Siedep. der festen Kohlensäure 86; Sieden von Gemengen 58; Bestimmung der specifischen Wärmen und der Schmelzwärmen des Galliums 71; Genauigkeit thermodynamischer Untersuchungen 79 f.; Lösungswärmen und Verbindungswärmen einiger Körper 92, 93; Neutralisationswärmen der Ueberchlorsäure 94; Bildungswärmen der Erdphosphate 96, des Kohlenoxychlorids und Kohlenoxydisulfids 98, 99; gegenseitige Verdrängung des Sauerstoffs, Chlors, Broms und Jods aus Verbindungen mit Metallen, Metalloiden und Wasserstoff 101 bis 112; Zersetzung der Wasserstoffsäuren durch Metalle 112, 113; Zersetzung von Chlorwasserstoff durch Quecksilber, gegenseitige Verdrängung der schwachen Säuren 118, 114; Hydrogenisation des Benzols 383; Gährung 1014 f.; Explosion in Steinkohlengruben 1168.
- Berthelot und Péan de Saint-Gilles, Versuche über Aetherification 101.
- Berthelot (M.), Beständigkeit des Ozons 197; Bildung des Wasserstoffhyperoxyds, des Ozons und der Ueberschwefelsäure 201 f.; Darstellung von Ueberschwefelsäureanhydrid 203 f.; Einwirkung von Elektrizität, Wärme und Licht auf binäre Verbindungen 204; Darstellung eines Hydrats der Bromwasserstoffsäure 216; Verh. von Ozen gegen salpetrige Säure 221.
- Bertin (A.), optische Structur des Eises 167 f.; optische Eigenschaften von Gelatinblättchen 168.
- Bertram (J.), Analysen getrockneter Früchte 1168.
- Bertrand (E.), nadelförmige Krystalle auf Metacinnabarit 1206; Chloratrium aus Natronseen Aegyptens 1218 f.; Leadhillit, Susannit 1223.
- Bettendorf, Quarztrachytanalyse 1286.
- Betty (S. C.), blaues Wismuth 295.
- Bevan (E. J.), Apparat für fractionirte Destillation unter vermindertem Druck 40; di- und trithions, Salze 204 f.
- Bayrich (C.), Bleichung der vegetabilischen Faser 1178.
- Bibra (E. v.), Weingrünmachen neuer Fässer 1163.
- Bidaut, Nachweis der Borsaure 1052.
- Biddle (J.), Analyse der Wurzel von *Epilobium angustifolium* 971.
- Biermann (E. W. L.), Darstellung von

- Manganlegierungen und Manganbrünse** 1104.
- Biewend (R.) und Wanderlich (F.),** Darstellung von Aluminiumsulfat 1188.
- Billings (G. H.),** Eisenlegierungen 1105.
- Bindschedler und Busch,** Fluorescein und daraus gewonnene Farbstoffe 561; Darstellung des Resorcins im Großen 1187; Resorcin und Eosin 1184 f.; Regenerierung der Chromsäure bei der Alizarinfabrikation 1190; Alizarinblauherstellung 1191.
- Biot,** Rotation des Berneols 646.
- Bischof (C.),** Bauxit von Mühlbach 1217.
- Bischof (G.),** Bildung von Ammeniak bei der Filtration von Wasser durch schwammiges Eisen 1041; Stickstoffbestimmung in Wässern 1818.
- Bischof (O.),** siehe Wallach (O.).
- Bishop (E. P.),** spec. Gewicht des Kaliummethyldisulfocarbonats 25.
- Blaikie (A.) und Brown (Crum),** Salze des Trimethylsulfins 518.
- Blaiz,** Darstellung von Eisenschwamm 1099.
- Blanchier und Bochefontaine,** Wirkung und Ausscheidung der Salicylsäure 1011.
- Blankenhorn (A.),** Läften des Mostes 1162 f.
- Bleekrode (L.),** Elektrizitätsleitung und Elektrolyse einfacher Verbindungen 148.
- Blennard (A.),** über eine Verbindung von Trimethylamin mit Schwefelkohlenstoff 437.
- Blondeau,** Gährung 1014 f.
- Blumberg (T.),** Ecbolin, Ergotin und Pikrosclerotin 915.
- Blunt (T. P.),** siehe Downes (A.).
- Blyth (A. W.),** Schmelz- und Verflüchtigungspunkt von Körpern 871; Umwandlung der Albuminkörper der Milch und des Käses in Fette 1145.
- Boasson,** siehe Nölting.
- Bochefontaine und Tiryakian,** physiologische Wirkungen des Comins 897 f.
- Bode (F. R.),** Verschmelzen nickelhaltigen Magnetkieses zu Kragerö 1106.
- Bodewig (C.),** Krystallform von Bromaliden 690 f.; Krystallform des Benzoylisodiphenylamidins 744, des Benzodiphenylamids 745, einer Base  $C_{15}H_{13}N$  746, des Aethenylisodiphenylamidins, des Benzodiphenylthioamids 747 f., des Acetothioamids 748.
- Böck (K.),** siehe Liebermann (C.).
- Böcker (F.),** siehe Kalmann (W.).
- Böhm (J.),** im Holze enthaltene Gase 941 f.; Stärkebildung 945.
- Böttger,** siehe Gibbs.
- Böttger (R.),** Nachweis der Blausäure mit Guajak und Kupfer 1071; Ueberziehung von Kupferplatten mit Eisen 1110.
- Böttlinger (C.),** Dissociation des Salmiaks 191; Verhalten von Harnstoff gegen Blausäure und Salzsäure 352; Untersuchung des gelben Acetylenharnstoffs 353 f.; Bildung von Glyoxylsäure 354; Einwirkung von Thionylchlorid auf Anilin 462; neue Base aus Benzalchlorid und Anilin 482; Einwirkung von Jodwasserstoff auf Acethioaldehyd 612; Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf organische Säuren 672; Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glyoxylsäure 687 f.; Anilin gegen Glyoxylsäure 691; Identität der Thiomilchsäure aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäure und aus Brentraubensäure 697; Anilbrenztraubensäure 832 f.; Sulfo-p-brombenzoesäure 848.
- Bogomoles,** Darstellung von Trimethylenbromür aus Allylbromid 415.
- Bohlig (E.),** Mineralwasseranalysen 1043 f.
- Boie (H.),** siehe Frerichs (F.).
- Boisbaudran (Lecoq de),** Atomgewicht des Galliums, Legirung desselben mit Aluminium 251; Legirung von Gallium mit Aluminium 1107; Rhabdophan 1228.
- Boisbaudran (Lecoq de) und Jungfleisch (E.),** Ausziehung des Galliums aus Erzen 252 f.; Eigenschaften des reinen Metalles und seiner Verbindungen 253 f.
- Bolton (H. C.),** Wirkung organischer Säuren auf Mineralien 1197 f.
- Boltzmann (L.),** Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung 64; Ausdehnungsgesetz von Gasen 69.

- Bombicei (L.), *Dactylis* 1287; *Hatthettin* 1277.
- Bong (G.), Aufschließung von Silicaten 1054; blaue Färbung von Hochofenschlacken und der Rohsoda 1128 f.; Nachweis von Mangan 1129; Bläuen gelb brennender Porcellanerde 1139; Cyanpurpur, badische Anilin- und Sodafabrik, blaue Farbstoffe aus Dimethylanilin und anderen tertiären aromatischen Monoaminen 1179 f.; Sulfosäuren des Rosanilins, der Methylviolette und verwandter Farbstoffe 1180 f.
- Borchers (W.), Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure in Mineralwässern 1053 f.; Wasseranalysen 1297.
- Borgmann (E.), siehe Neubauer (C.).
- Boricky (E.), Gesteine einer Felswand bei Libschitz 1285 f.
- Bornträger (H.), neuer Indicator für die Alkalimetrie 1056; Veraschung von Mehl 1088.
- Borsche (G.), Bereitung von Kaliumsulfat aus Kieserit und Chlorkalium, aus Kainit und Schönit 1126.
- Borschtschoff, Rüben-gallerte 1084.
- Bothamlay (C. H.), siehe Reynolds (R.).
- Bott (D. B.), Weidenrinde 969.
- Bottomley (J.), calorimetrische Versuche 159.
- Bouchardat (G.), Verwandlung des Valerylens in ein Terpilin 375; siehe Willm (Ed.).
- Bourgoin (E.), Löslichkeit von Salicylsäure und Benzoesäure in Wasser 58; Dibrenzweinsäureketon 627.
- Boussingault, Milch des Kuhbaumes 963; Chromstahl 1104 f.; kohlenstoffhaltiges Nickel, nickelhaltiger Stahl 1106.
- Boussingault (J.), physikalische Functionen der Blätter 939.
- Boutroux (L.), saure Milchgährung 1081 f.
- Bouvet (A.), elektrochemische Vorgänge unter hohem Druck 154.
- Bowrey (J. J.), Alkaloide aus *Urechis suberecta* 974 f.
- Bradbury (W. A.), Bestimmung des Schwefels in Coaks 1045.
- Bräuning, Scheidung von silberhaltigem Kupfer, Fabrikation von Kupfervitriol zu Oker 1109; siehe Wimmer Brandenburg (R.), siehe Brunner (H.).
- Brauer, Darstellung von Trimethylcarbinolamin aus Isobutyljodid 437.
- Braun (F.), Elektrizitätsentwicklung als Aequivalent chemischer Process 180; unipolare Elektrizitätsleitung am Psilomelan 146.
- Brauner (B.), Be = 12,8 paßt nicht in das periodische System 71.
- Bremer (G. J. W.), siehe Mulder (E.).
- Breithaupt, Kathetometer 1093.
- Breithaupt (A.), Aufbewahren des Hopfens 1160.
- Breuer (A.) und Zincke (Th.), über den Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{10}$ , aus Styrolenalkohol 400 f.; Hydrobenzoline 584 f.; Styrolenalkohol 585 f.
- Brieger (L.), Phenolanscheidung durch den Harn 991; flüchtige Bestandtheile der menschlichen Excremente 1063.
- Briem (H.), Aschengehalt der Eßensäfte 1150.
- Brodie (B. C.), theoretische Betrachtungen 22.
- Brögger (W. C.), Ekdemit 1236; Astrophyllit 1246 f.; Mosandrit 1373.
- Brogie, siehe Claus.
- Brown (Crum), siehe Blaikie (A.).
- Brown (C.) und Letts (E. A.), Dimethylthetin 681 f.
- Brown (T. M.), Aufschließung von Eisenerzen 1060.
- Brown (W. G.), spectroscopische Untersuchung des Sipylyts 258 f.
- Brügelmann (G.), Darstellung und krystallographisches Verhalten von krystallisiertem Kalk, Baryt und Strontian 238 f.; krystallisiertes Zinkoxyd 283.
- Brüning, siehe Meister.
- Brünjes (F.), Verarbeitung von Kainit und Kieserit auf Kaliumsulfat 1127.
- Brunck, Alizarinblau aus Monochalazarin 1192.
- Brunnemann, siehe Limpricht (H.).
- Brunner (H.) und Brandenburg (R.), Auftreten von Wasserstoff bei Einwirkung von Natrium auf Chloräthylenchlorür 412; Einwirkung von Brom auf Dimethylanilin 466 f.

- rums (H. D.), Zusammensetzung des Silicites 1309.  
 runten (T. L.) und Fayrer (J.), Mittel gegen Schlangengift 1014.  
 rush (G. J.) und Dana (E. S.), neue natürlich vorkommende Manganphosphate 1330 f.  
 ruyants (G.), Pimarsäure 884; Aetherisches Rainfarn- und Baldrianöl 960.  
 rbnoff, Analyse russischer Weizen- und Roggensorten 961.  
 schanan (J.), Kohlensäuregehalt des Seewassers 45.  
 schka, Reduction von Acetophenon 938.  
 schler, siehe Claus (Ad.).  
 schner (M.), Weinstein- und Aschengehalt der Weine 1161.  
 sekney (E.), Asoxytoluidin 507.  
 seking (H.), Freieslebenit 1309 f.; Eisenglanz und Titaneisen 1211; Türkise 1229 f.; Epidot 1288; Wairuweit 1247; Augitandesit, Dolerit und Basalt 1289.  
 unge (G.) und Schmiedeberg (O.), Abscheidung von Hippursäure und Benzoesäure aus Geweben 1087.  
 unge (N.), Rübengummi 1155.  
 unsen (E.), unvollkommene Verbrennung von Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen 21; Trennung von Arsen und Antimon 1050 f.; arsens. Ammonium-Magnesium 1051.  
 ante (H.), Bürette für Gasanalysen 1041, 1096.  
 areker (E.), Trennung des Eisens von Uran 1060.  
 arekhardt (J. B.), siehe Baeyer (A.).  
 urg (O.), siehe Liebermann (G.).  
 urger (H.), spectroscopische Untersuchungen über Constitution von Lösungen 180 f.  
 urghardt (C. A.), Verhalten von Eisenpyriten gegen Wasser 273; Bildung der Kupfererze 1212; Dioptas 1239.  
 uri (E.), Aetherisches Oel von Thymus Serpyllum 981 f.; Elemisäure 963 f.  
 urard, Lack und Alger, Einführung einer Salpeterlösung in die Schwefelsäurekammer 1121.  
 usch, siehe Bindschedler.  
 Busch (J.), Einwirkung von alkoholischem Kali auf Tetrachloräther 521.  
 Busch (W. Ch. A.), Rhizome von Podophyllum peltatum 976.  
 Busse (E.), Analyse von Bronceemünzen 1066.  
 Butlerow und Wischnegradsky, Chinabasen 876.  
 Butlerow (A.), Darstellung von Isotributylen 873.  
 Byasson (H.), Trichloroacetal 520; Analyse der Blätter von Ilex paraguayensis 968.  
 Cahours (A.) und Demarçay (E.), über Einwirkung wasserfreier Oxalsäure auf Alkohole 517.  
 Cail, siehe Maumené.  
 Cailletet, Nachweis von Weinsäure in der Citronensäure 1080.  
 Cailletet (L.), flüssige und feste Luft, Apparat zur Verflüssigung der Gase 42; Verbrennungsproducte der Föhrung eines Schweißofens 1167.  
 Calderon, Krystallform der  $\beta$ -Nitromesitylsäure 798, der  $\alpha$ -Brommesitylsäure 794, der  $\beta$ -Brommesitylsäure 795; Ophite 1248.  
 Callieys (Fr.), siehe Claus (A.).  
 Cameron (Ch. A.), Bestimmung des Bleis als Jodat 1067.  
 Cameron (Ch. A.) und Davy (E. W.), Einwirkung der Wärme auf selenares Ammonium 212.  
 Campani (G.), Hippursäure-Amyläther 775.  
 Cannizzaro (S.) und Carnelutti, Isomere des Santonins 828 f.  
 Cannizzaro (S.) und Valente (E.), Derivate des Santonins 821 f.  
 Canstein (E. R. v.), Kartoffeln 960 f.  
 Cansoneri (F.), siehe Paternò (E.).  
 Capranica (S.), Retinapigment 1012.  
 Carnelley (Th.), Schmelzpunkte binärer Verbindungen 84.  
 Carnelley (Th.) und O'Shea (L. T.), Zinntetrabromid 295.  
 Carnelley (T.) und Williams (W. C.), Bestimmung hoher Siedepunkte 86.  
 Carnelutti, siehe Cannizzaro (S.).



- Carnot (A.), Gehalt des basischen salpetersauren Wismuths an Blei 294; volumetrische Bestimmung des Kaliums 1056; Nachweis von Blei im Magisterium Bismuthi 1067.
- Caro (H.), Darstellung von Nitrocalisarin 1190 f.
- Caro (H.) und Gräbe (C.), über Rosolsäure aus dem technischen Fuchsin und Aurin 595; Dioxibenzophenon aus Aurin 681.
- Casali, Zusammensetzung des Hattchettins 1277.
- Casamajor (P.), Aräometer 24; LÖthrohrchemie 1088; LÖthrohrblasebalg 1096.
- Caskell, siehe Armstrong.
- Castan (F.), Bestimmung des Natriums im Salpeter 1056 f., von Kali und Phosphorsäure in Handelsproducten 1057.
- Cavendou, siehe Girard (Ch.).
- Caventou, siehe Pelletier.
- Cech (C. O.), Einwirkung von Tri-chlormilchsäure auf Harnstoff 358; über die Addition von Blausäure an Benzoylanilid 476; russische Methbrauerei 1156; Anwendung wilden Hopfens 1160.
- Cech (C. O.) und Dehmel (R.), über einen dem Melamin isomeren Körper 847.
- Chancel (G.), Nitropropionsäure, propylsalpetrige Säure 691; Äthylsalpetrige, methylsalpetrige Säure 692.
- Chapuis und Linossier, Gehalt des künstlichen basischen Wismuthnitrats an Blei 294; Nachweis von Blei im Magisterium Bismuthi 1067.
- Chester (A. H.), krystallisiertes Gold und Goldamalgam 308; Variscit 1230.
- Chipman (R. B.), Grossularanalyse 1240.
- Chittenden (R. H.), siehe Johnson (S. W.).
- Christiani (A.), Verhalten von Phemol, Indol und Benzol im Thierkörper 989.
- Christiani (A.) und Baumann (E.), Ort der Bildung der Phenolschwefelsäure im Thierkörper 990.
- Church, pflanzlicher Albinismus 951.
- Church (A. H.), Chlorophyll 953; mechanische Trennung von Mineralien 1040.
- Ciamician (G.), Spectren der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen 178 f.; Einfluß des Drucks und der Temperatur auf die Spectren von Gasen und Dämpfen 174 f.; Elemiharz 984.
- Claassen (H.), Pentabrom- und Pentachlorresorcin 559 f.; Pentabromrescin 578.
- Claes (F.), Veränderlichkeit der Lage der Absorptionstreifen einiger Körper durch verschiedene Lösungsmittel 177.
- Claisen (L.) und Morley (F. H.), Darstellung von Phenylglyoxylsäure 782.
- Claisen (L.) und Shadwell (J.), Synthese der Pyrotrenbensäure 697 f.
- Clark (A. W.), Berechnung des Gewichtes von Niederschlägen 1089.
- Clark (W. J.), gallusa. und grüne Eisen 819.
- Clark (J.) und (W.), Reinigung des Leuchtgases von Schwefelkohlenstoff 1165 f.
- Clark (Latimer), siehe Muirhead.
- Clarke (F. W.), Bestimmung von specifischen Gewichten 25; elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers 1068.
- Clarke (J.) und Dudley (L.), salicyansaure Doppelhalbe 332.
- Claus und Broglie, über Cyanoforn 841.
- Claus (A.), Bildung und Zersetzung organischer Cyanide 320 f.; Entstehung der Dichloroessigsäure aus Chloral 677; Nachweis von Wasser im Alkohol 1074.
- Claus (Ad.) und Buchler, Homocinchonidin 878 f.; Chinabasen 879 f.
- Claus (A.) und Callieffs (Fr.), Einwirkung von Cyankalium auf Dichtbernsteinsäureäther 708.
- Claus (A.) und Mallmann (Fr.), über die Darstellung der o-Azobensoßsäure 508.
- Claus (A.) und Moser (J.), Darstellung von m-Azobensoßsäure 495.
- Claus (A.) und Weifs (R.), Einwirkung von Cyankalium auf Dichtbernsteinsäureäther 678.
- Claus (F.), siehe Wallace (W.).

- ausius (R.), mechanische Arbeit durch Diffusion von Gasen 65; Ausdehnungsgesetz von Gasen 69.
- lausnitzer (Fr.), Darstellung von Schwefel-selenoxytetrachlorid 207 f.; Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf die Chloride des Titans, Antimons, Zions und Siliciums, mißlungene Versuche der Darstellung von Sulfuryloxybromid, von Schwefeloxytetrabromid 208 f.
- ermont (A.), Trichloressigsäureanhydrid 678.
- ermont (Ph. de) und Frommel (J.), Dissociation von Metallsulfiden 125; Magnesia als Gegengift von Arsen 1012; Scheidung des Arsens von anderen durch Schwefelwasserstoff flühharen Metallen 1051 f.
- öve (P. T.), Zusammensetzung von Lanthan- und Didymverbindungen 150 f.; Derivate des  $\eta$ -Dichlornaphthalins 420 f.; Nitrierung der  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure 856 f.;  $\delta$ -Dichlornaphthalin 857.
- ewing (C.), Verbindungen der Pyroarsensäure mit Sulfiden der Alkalien und alkalischen Erden 698 f.
- ifton (R. B.), elektromotorische Kraft in Ketten 181.
- ösz, Eläomargarinsäure 737 f.; Eläotearinsäure und Eläolsäure 738.
- ösz (S.), Einwirkung von Wasser auf Mangan-eisen 867; Verhalten von Chlornatrium in Lösung gegen Magnesiumdicarbonat 1128; Pelagosit 221; natürliche Soda 1222 f.
- uet, Arsen in Stärkesucker und Wein 1148.
- shin (D.), Darstellung und Zersetzungen von Diplatinophosphorchlorid 315 f.
- ellen (Th.), Sulfo-p-chlorbenzoture 848.
- hen (E.), Meteorit von Zsadány 317.
- an, Züchtung von Bacillus 1018 f.
- lie (J. N.) und Letts (E. A.), Einwirkung von Methylsulfid auf halogenisierte Essigsäure-Aethyläther 686.
- ineau (A.), siehe Savigny (E.).
- ins (J. H.), Duporhith 1271 f.
- rad (M.), Aethoxacetylthoxacetäther 687; Identität der  $\beta$ -Acetopropionsäure mit Levulinsäure 718; phenylierte Fettsäuren 743.
- Conrad (M.) und Hodgkinson (W. R.), Synthese phenylierter Fettsäuren 740 f.
- Conrad (M.) und Limpach (L.), Darstellung einfach und zweifach organisch substituierter Acetessigäther 706.
- Conroy (J.), Spectrum des von übermangans. Kalium reflectirten Lichtes 181.
- Contejean (Ch.), Natrongehalt der Pflanzen 949.
- Cooke (J. P.), Atomgewicht des Antimons 8.
- Cooper (W. J.), siehe Wanklyn (J. A.).
- Copolla (M.), Salicin und Amygdalin 929.
- Coppola (M.), elektrolytische Untersuchungen über Glycoside 152.
- Coppinger (S. R. W.), Wärmeleitung des Eises, Untersuchung 76.
- Coquillion (J.), Verhalten der Kohlenwasserstoffe gegen glühenden Palladium- und Platindraht 867.
- Corenwinder (B.), Gasaustausch von Blättern, Kirschchlorbeerblätter 944 f.
- Cornu (A.), ultravioletter Theil des Sonnenspectrums 185 f.
- Cortasar, Metallurgie des Quecksilbers 1118.
- Corwin (F. M.), Verhalten von Calomel gegen mechanische Agentien 802.
- Cossa (A.), Vorkommen von Didym, Cer und Lanthan 245; Trennung von Cäsium und Rubidium 1058; natürlicher Kaliumalaun, Liparit, Lava 1225 f.; Gas einer Grube auf Vulcano 1292.
- Coste (W. la) und Michaelis (A.), Organoarsenverbindungen 867 f.
- Counciler (C.), Bildung von Boroxychlorid 280; Verhalten von Aethylen-glycol gegen Borchlorid, von Isopropylalkohol gegen Borsäureanhydrid 528; Methylhexylketon aus Caprylalkohol 580; Organometallverbindungen 862.
- Courtois (C. H. und Comp.), Alizarinlacke 1192.

- Cownley (A. J.), Londoner Badewässer 1818.
- Crafts (J. M.), Luftthermometer, neue Form, Anwendung zur Bestimmung hoher Siedepunkte 67; siehe Friedel (C.).
- Creighton (W. H.), Bestimmungen von spec. Gewichten 25.
- Cresti (L.), Thermoregulator für Luftbäder, Beschreibung 68.
- Crofs (C. F.), Berechnung des Gewichtes von Niederschlägen 1089; Bestimmung des Eisens 1060.
- Crofs (C. F.) und Sugira (S.), Halogene gegen Metalloxyde 290.
- Crova (A.), Messung hoher Temperaturen 67; spectrometrische Untersuchung verschiedener Lichtquellen 158 f.
- Crow (J.), Allylisopropylalkohol 627.
- Cugini, Ernährung der Pflanzen 940 f.
- Cyon (E. de), physiologische Wirkung des Borax 987 f.
- Dale (R. S.), Verhalten des Isodulcits gegen Jodwasserstoffsäure und Salzsäure 580.
- Dale und Schorlemmer, Formel des Aurins 595.
- Dalmer (K.), Feldspathpseudomorphosen 1278 f.
- Dal Sie (G.), siehe Sie (Dal G.).
- Damm (G.), siehe Städel (W.).
- Dana, Garnieritformel 1270.
- Dana (E. S.), siehe Brush (G. J.).
- Danilewsky, Protalbin 938.
- Dantine, Bestimmung des dreibasich-phosphors. Kalks in der Knochenkohle 1152 f.
- Daremborg (G.), Ozonbestimmung in der Luft 1044.
- Darwin (F.), Analogieen des Thier- und Pflanzenlebens 939.
- Daubrée (A.), Entstehung von Spalten und Verwerfungen, Wärmeentwicklung in Gesteinen 1281; Kalkstein mit Eindrückten ähnlich Meteoriteindrücken 1815; Eisen von Oyifak 1821, von Santa Catharina 1822.
- David (J.), Trennung von Oelsäure und Stearinsäure 1081.
- Davies (R. H.), Hederasäure 960; Bestimmung der Stickstoffverbindungen in künstlicher Schwefelsäure 1040.
- Davis (G. E.), Verhalten des Ammoniums beim Bleikammerproceß, Verhalten Salpetersäure beim Bleikammerproceß 1121.
- Davis (W.), Verschmelzung haltiger Eisenerze 1099.
- Davy (E.), Verhalten von Nitrosalzen gegen Chlor 332.
- Davy (E. W.), Nachweis von Eisen 1078; siehe Cameron (Ch. A.).
- Death (J.), Bildung von Ammoniak bei der Filtration von Wasser durch schwammiges Eisen 1041.
- Debray, Darstellung von Bleisulfat 1233.
- Debray (H.), Dissociationserscheinungen bei festen Körpern 1197; Darstellung von Bleisuperoxyd 1197; siehe Deville (H. St.-Clair).
- Decharme (C.), vermuthliche Bildung von Eis beim Verdunsten von Ammoniak 41.
- Dechend (V.), abwaschbare Gase 1123.
- Degener (P.), Phenol aus Benzol 588; Verhalten von Benzol gegen Alkalien 839; Darstellung des Phenols 1078 f.
- Dehagrin, Anthracenproduction 1197.
- Dehmelt (R.), siehe Cech (C.).
- Dehn, Verhütung von Kesselstein 1197.
- Delachanal, siehe Vincent (J.).
- Delafontaine (M.), Terbiumpolymere Verbindungen 255 f.; Lanthanum 257 f.; Entdeckung von Eigenschaften des Decipiums 257; Zusammensetzung des Dilymums, Cerits, wahrscheinlicher Gehalt eines neuen Elements 260; Entdeckung von Ytterbinderde im Mineral von Amherst 261; Identität von Ytterbinderde mit Terbiumpolymere 262.
- Delalande, Darstellung von Oxalsäure 650.
- Delbrück, Schlemphefe 1154.
- Delong, Carbonisiren der Pflanzen 1174.
- Demarçay (E.), Bromirung von Butylacetessigsäure 726 f.; siehe Cahours (A.).
- Demole (E.), Einwirkung von elementarem Sauerstoff auf Dibromäther 1197.

- auf flüchtiges Trihromäthylen 411; Einwirkung von unterbromiger Säure auf Dibromäthylen 418.
- Demole (E.) und Dürr (H.), Oxydation von Halogenderivaten der Fettsäure durch freien Sauerstoff 408.
- Denegri (A. und G.), Darstellung von Indium 284.
- Dennstedt (M.), Orthothioameisensäurebenzyläther 678.
- Denzel (J.), Bromirung von Chloräthyl, von Äthylidenchlorid 409 f., von Äthylbromid 411.
- Descaamps (A.), Darstellung und Verhalten von Metallarsensäuren 231 f.; Kobaltocyanalkalium 282.
- Descaamps (M.), Kobaltocyanür 381.
- Descloiseaux (A.), Adamin 1234 f.; doppeltbrechende Lamellen in Granatkrystallen 1239.
- Descloiseaux (A.) und Velain, Pelagosit 1221.
- Deshayes, Best. des Mangans in Eisenarten 1062.
- Destrem (A.), Einwirkung von Benzoylchlorid auf Leucin 740; Reduction und Oxydation der Cholsäure 1006.
- Destrem (M. A.), Darstellung einer Verbindung von Phenylamin mit Kupferchlorür 459.
- Detsinyi, Donaeschlamm 1294 f.
- Deville (H. St.-Claire) und Debray (H.), Dissociation der Oxyde der Platingruppe 128; neue Palladiumverbindung 316.
- Mehl (Th.), Halogenderivate des Anthracens 424; Halogenderivate des Alizarins 602 f.; Verhalten von Tri- und Tetra-bromanthrachinon gegen schmelzendes Natron 611; Chlor- und Bromderivate des Anthrachinons 655 f.; Verhalten von Tri-, Tetra- und Pentabromanthrachinon gegen Aetsalkalien 664 f.
- Mehl (Th.) und Mers (V.), Umwandlung von Amidodilimoresorcin in ein Trioxychinon, Nitrirung von Diacetylresorcin 652; Dibromnaphthochinon, Bromnaphthalinsäure 654 f.; Bromirung von Diamidonaphtol 655; Trinitronaphtol 1187.
- Dietrich (F.), Darstellung von Weinsäure und ihren Salzen 1136.
- Dietrich (G. W.), Dietrichit 1226; Poepnyit, Muekit und Neudorfit 1276 f.
- Dieulafoy (L.), Vorkommen von Ammoniaksalzen im Meerwasser, in den Salsablagerungen verschiedener Perioden, dem Gyps und den diesen begleitenden Substanzen 218 f.; erste Quelle der Strontium- und Baryumverbindungen 1199; Meerwasser 1292.
- Disqué (L.), Urobilin 1002 f.
- Ditscheiner, Krystallform des p-Azophenols 501; Krystallform der Pimelinsäure 784; Krystallform der Berberonsäure 896, der Oxycinchomeronsäure 897.
- Ditscheiner und Friedländer, Krystallform des Pentabromacetons 626.
- Dirte (A.), Versuche über Zersetzung der Metallsalze und die Umkehrung der Reactionen bei Gegenwart von Wasser 18; Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Quecksilbersulfat, sowie der Schwefelsäure auf Quecksilberhaloidverbindungen 802 f.
- Dittrich (E.), Methyltaurin 358.
- Dobbie (J. J.), siehe Ramsay (W.).
- Dobbin (L.), siehe Frankland (E.).
- Döbner (O.), Farbstoffe aus aromatischen Aminen und Benzoethylchlorid 452 f., siehe Staackmann (W.).
- Döll (E.), wässriger Ursprung des Goldes 1201; Pseudomorphosen 1277 f.; Meteorsteine von Sokol-Banja 1318 f.
- Dölter (C.), Analysen von Mineralien der Augitgruppe 1250 f.; Spodumenanalysen 1252 f.; Petalit 1254; Producte des Vulcans Monte-Ferru 1287.
- Donath (E.), Invertin 1033 f.
- Donker, Treumann und Dragendorff, Theobromin in den Cacaoschalen 872.
- Dorn (E.), elektrische Ströme beim Durchströmen des Wassers durch Röhren 129.
- Dorp (W. A. van), siehe Hoogewerff (S.).
- Dott (D. B.), Darstellung von Salpétrigsäure-Amyläther 526; Berberinchlorhydrat 895.
- Douglas (Th.), Gewinnung des Cyans aus Gaskalk 1123.
- Downes (A.) und Blunt (T. B.), Einfluß des Lichts auf die Entwicklung von Bakterien 222; Einfluß des Sonnenlichts auf Fäulnisorganismen 1036; Zersetzung von Oxalsäure durch Sonnenlicht 1080.
- Dragendorff, Analyse von Rhabarber 965 f.; Werthbestimmung der Zitterweissamen 967 f.; Analyse der Blätter

- von *Celastrus obscurus*, des *Techukings* 972 f.; Zwiebeln von *Erythronium dens canis* 975; Verhalten einiger Körper bei Seiner Alkaloidbestimmung 1082 f.; Verh. fetter und ätherischer Oele gegen Reagentien 1086; Prüfung des Harns auf Carbonsäure 1093; siehe Donker, siehe Weigel.
- Draper (J. C.), Anwesenheit von Sauerstoff in der Sonnenatmosphäre 186.
- Drechsel (E.), Wasserstoffhyperoxyd 200.
- Drechsel (E.) und Möller (H.), Carbokomensäureäther 785; Carbogallussäureäther 818.
- Drevermann (A.), Zersetzung des Zuckerkalks 1148; Abscheidung des krystallisirbaren Zuckers aus der Melasse 1151.
- Drouin (A.) und Bayeres de Torres (José de) Gewinnung von Kupfer und Silber 1112.
- Drueding (Ch. C.), Analyse der Wurzelrinde des Baumwollstrauches 971.
- Drygin, Chininharnstoff, Chinidinharnstoff, Cinchonidin 889.
- Debrunfant, Invertin 1082.
- Duclaux (E.), Spannkraft der Dämpfe aus einem Gemenge zweier Flüssigkeiten 88, 39.
- Ducrotet, Veränderung der Chromsäurekette 184.
- Dudley (L.), siehe Clarke (J.).
- Dürr (H.), siehe Demole (E.).
- Dufet (H.), Veränderung des Brechungsindex in isomorphen Salzgemischen 168 f.
- Duflot (P.), siehe Viol (A.).
- Dumas, Dichte des flüssigen Sauerstoffs 42; Atomgewichte der Elemente 804 f.
- Dunn (J. T.), Indicatoren für die Alkalimetrie 1055.
- Dupré (A.), Gallium 254 f.; Sulfopropionsäure 694; Sulfoessigsäure 695; Mehlprüfung 1088; Untersuchung von Butter 1145.
- Durand (M.), Gallein und Cörulein 1186 f.
- Durham (W.), chemische Verbindungen, Lösungen und Suspension sind Aeusserungen der nämlichen Kraft 22.
- Durin, Bildung von Glucose aus Saccharose 930.
- Duvillier (E.), Aethyloxybuttersäure, Methyloxybuttersäure, Aethyloxyvaleriansäure 705; Thiooxybuttersäure und Thiooxyvaleriansäure 706.
- Eaton (A. Knowlton), mechanische Scheidung von Silber und Blei 1112.
- Ebermayer, Kohlensäuregehalt des Bodens und der Luft 1142.
- Eckart (J.), Conservirung von Fischen und Fleisch 1146.
- Eckstrand (Å. G.), Hydrochinonaphtolein 566 f.; Nitrirung und Amidirung von Dinitronaphtol 600 f.
- Eder (J. M.), Löslichkeit von Silbersalzen in Alkohol 60; Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwasser 1042; Gerbstoffbestimmung 1163.
- Edison, Mikrotasimeter 67.
- Edlund (E.), elektrische Ströme beim Durchströmen von Wasser durch Ethen 129, 130.
- Ehrenwerth (J. v.), directe Darstellung des Eisens aus den Erzen 1000.
- Ehrhardt (W.) und Fischer (E.), Einwirkung von Phenylhydrazin auf Bromäthyl 498 f.
- Eissfeldt (H.), Einfluß des Darms auf die Untersuchung der Rohrzucker 1146 f.
- Eissfeldt (H.) und Follenius (O.), Optische Bestimmung der Saccharose im Röhensaft 1150.
- Eitner, Ellagsäure 819.
- Elbers (A. D.), Darstellung von Schinkenwolle 1189 f.
- Elliot (J. F.), siehe Norton (L. M.).
- Elliot (S.), Farbstoff des Safrans 962.
- Elsässer (E.), Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen 153.
- Elsner (F.), Bioranalysen 1159.
- Eltekoff, Synthese von Olefinen 864 f.; Untersuchung des bei 51° siedenden Valerylen's 868.
- Eltekoff (A.), Verhalten von Dampfenbromür gegen Wasser und Sauerstoff 374; Verhalten der Halogenäthylate der Olefine gegen Wasser und Bleioxyd 409.
- Emerson-Reynolds (J.), Messapparat für das Laboratorium-Spectroskop 1095.
- Engel (R.), siehe Moitessier.
- Engelbrecht (Th.), siehe Ladenburg (A.).

- Engelmann (Th.)**, Dolomit des Binnenthals und von Campo longo 1221 f.; grüner Turmalin von Campo longo 1287.
- Engler (C.)**, zwei neue Bildungsweisen des Tetraphenyläthans 405 f.; Thiobenzpinakon und Thiobenzophenon 587; Derivate des Acetophenons 627 f.
- Erdmann**, Veränderlichkeit des Rothweinfarbstoffs 1162.
- Erlenmeyer (E.)**, Aethylen, Aethylenbromür und Glycol 371; Acrylsäure, Verh. gegen Kaliumhydrat, Reactionen, Aethylenmilchsäure 695 f.; ungeformte Fermente 1035.
- Erlenmeyer (E.)**, Fischer (F.) und Lipp (A.), Aethylenmilchsäure aus Aethylenocyanhydrin 696.
- Erlenmeyer (E.)** und Heinrich (O.), phosphorsaure Salze des Eisens und Aluminiums 269 ff.
- Esilmann (A.)**, siehe Spence (P.).
- Etard (A.)**, Darstellung von Doppelsulfaten der Sesquioxide 267 f.; Einwirkung von Chromoxychlorid auf organische Verbindungen 319; Darstellung von Amylen 375; siehe Gal (H.).
- Etti (C.)**, Catechin 958 f.; Farbstoffe des Cayenneorleans 959; Hopfengerbsäure 964; KinoIn 984; Gährung der Bitterstoffe des Hopfens 1160.
- Etzweiler**, siehe Mers (V.).
- Ewald (H.)**, Hydrocörolinonkalium, Hexamethoxyldiphenyl 598.
- Exner (F.)**, galvanische Polarisation von Platin in Wasser 140, 141; Elektrolyse des Wassers, neue Theorie 150.
- Exner (F.)** und Goldschmidt (F.), Einfluß der Temperatur auf das galvanische Leitungsvermögen von Flüssigkeiten 144.
- Fabinyi (R.)**, Diphenoläthan 591 f.; Dibensoyldiphenoläthan 592.
- Fabre**, Darstellung von Aluminiumsulfat 1188.
- Fahlberg (C.)** und Iles (M. W.), Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen 1044 f., in Kiesen 1045.
- Fabschender (R.)**, Doppelsalze des schwefels. Calciums mit anderen Salzen 289 f.
- Favé**, Erklärung von Farbe, Absorption, Phosphorescenz und Fluorescenz 161.
- Fayrer (J.)**, siehe Brunton (T. L.).
- Feder**, Verhalten des Salmiaks im thierischen Organismus 992 f.
- Feilitzsch (v.)**, hydrodynamische Luftpumpe 1095.
- Fenton (H.)**, Einwirkung von unterchloriger Säure auf Harnstoff 352.
- Feser**, Apparate zur Werthbestimmung der Milch 1145.
- Feyerabend (G.)**, Gewinnung von chroms. Blei 1134.
- Ficinus (O.)**, Darstellung von Ferrum oxydatum sacchar. solub. 264.
- Field (A. W.)**, siehe Jackson (C. L.).
- Field (F.)**, Begleitmineral des Cronstedts 1271.
- Fileti (M.)**, Bittermandelöl und Kirschlorbeeröl 982.
- Filsinger (F.)**, Darstellung von Wolframsäure und Wolfram 1118.
- Finkener (R.)**, Zusammensetzung der Niederschläge von Phosphormolybdänsäure mit Alkalien 1048 f.
- Fischer (E.)**, Einwirkung von Chlor auf Naphtalin 391; über Chlorderivate des Naphtalins 420; Diäthylhydrasin 490 f.; siehe Ehrhardt (W.).
- Fischer (E. u. O.)**, Triphenylmethan und Rosanilin 478 ff.; Constitution des Aurins 594 f., der Rosolsäure 596.
- Fischer (F.)**, Pyrometer, Aufführung 67; siehe Erlenmeyer (E.); siehe Müller (A.).
- Fischer (J.)**, Mittel zur Verhütung von Kesselstein 1116.
- Fischer (O.)**, über die Basen  $C_{22}H_{20}N_2$ , Condensation tertiärer aromatischer Basen 458 f.; Einwirkung von Säurechloriden auf tertiäre aromatische Basen 454.
- Fischer (W. W.)**, über Manganchloride 277.
- Fischli (H.)**, Constitution des Bronscatechins 558.
- Fittbogen**, Wasserverdunstung und Assimilationsthätigkeit der Pflanzen 940.

- Fittica (F.), Erklärung der Isomerien in der aromatischen Reihe 882; isomere Nitrobenzoesäuren 752; citrongelbe Nitrobenzoesäuren 757.
- Fittig (R.), Formel der Harnsäure 860 f.
- Fittig (R.) und Gebhard (F.), über Verbindungen des Fluoranthens 899 f.
- Fittig (R.) und Hillebrand (W. F.), Chinassäure 775.
- Fittig (R.) und Schmitz (A.), Untersuchung des Diphenylmethans 895 f.; Phenanthrenchinon und Diphenylketon 687.
- Fitz (A.), Buttersäure aus Stärke 708; Schizomycetengährung 1017 f.
- Fizeau, Bestimmung der Wellenlänge der unsichtbaren Wärmestrahlen des Sonnenspectrums jenseits des Roths 79.
- Flawitzky (F.), Darstellung von isomeren Amyljodid und Isopropyläthylen 876; Abscheidung eines Terpens aus russischem Terpentinöl, Formel der rechtsdrehenden Camphene, des Terebenthens, des Australens und der inactiven Terpene 889; Verhalten des Propylenglycols beim Erhitzen mit Wasser 409; Verhalten der Glycole gegen verdünnte Schwefelsäure 522; über Propylenglycol 524; Oxydation von Amylenglycol und Amylen 526; Formel des Camphers 689.
- Flawitzky (F.) und Kriloff (P.), Isopropylacetylen aus Amylenbromür 874; Bildung von Aceton und Milchsäure bei der Oxydation des Valerylens 876.
- Flotscher (F. W.), Doppeljodid von Wismuthtrijodid mit jodwasserstoffsaurem Chinin 294 f.
- Flückiger (F. A.), Einwirkung des Lichts auf gelöste Alkaloide (Quiniretin) 890 f.; Prüfung von Wein und Himbeersaft auf Fuchsin 1090.
- Förster (W.), Zuckerraffination 1149 f.
- Folkard (C. W.), Berechnung des Gewichtes von Niederschlägen 1089.
- Follenius (O.), siehe Eilsfeldt (H.).
- Forcrand (De) und Ballin, substituirte Ultramarine 1177.
- Foster (W.), unterbromige. Alkalien gegen Ammoniumsalze, Harnstoff und Oxamid 219.
- Fouqué (F.) und Lévy (M.), Darstellung und Schmelzbarkeit der Feldspathe 1260 f.; Entglasung, künstlicher Nephelin und Leucit 1261; perlsteinähnliche Modificationen verschiedener Gesteine, Darstellung perlsteinähnlicher Massen 1266.
- Franchimont (A. P. N.), aromatische Kohlenwasserstoffe aus Betulin 902.
- Frank (A.), Gewinnung von Benzol 1119 f.; Carbonisiren der Welle 1120.
- Frankland und Thorne, Leuchtgas des Benzols 1167.
- Frankland (E.) und Dobbin, Darstellung von Äthylen aus Äthyl 870.
- Fraude (G.), Aspidospermin 916 f.
- Freda (P.), Bildung von Ammoniumnitrit beim Verdampfen von Wasser 321; Constitution der natürlichen Essigsäure 817 f.
- Fredericq (L.), Häemocyanin 1000 f.
- Fremy, Verseifung der Fette durch Schwefelsäure 1169.
- Frenzel (A.), Pelagosit 1221.
- Frerichs (F.), Boie (H.) und Straußfeld (H.), Dextrin und Traubenzucker enthaltende Mehlpräparate 1158.
- Frerichs (F.) und Smith (F.), Dextrin und Lanthanverbindungen 243 f.
- Fresenius (R.), Bestimmung des Schwefels in Kiesen und Abbränden 10; Werthbestimmung des Zinkstoffs in Schlackenbader Mineralwasser 122; Hunyadi János-Bittersalzquellen 123.
- Fresenius (W.), Krystallform und phosphors. Salze 224 f.; Phosphorsäure 1257 ff.
- Friedel (C.) und Crafts (J. H.), Oxydation von Benzol und Toluol durch Aluminiumchlorid 884; Synthese der Benzoesäure, von Benzoin, Benzoinsäure, von  $\beta$ -(o)-Benzoylphenylsäure 789; Synthese von Kainit 740; Leuchtgas aus Aluminiumchlorid und Petroleum 1166.
- Friederici (Th.), m-Nitro-p-toluidin 679 f.; m-Nitro-p-toluidin 680; Oxydation von Dinitroacetoluid, Dinitrotoluidin 755 f.
- Friedländer, Krystallform des a-brommesitylens. Baryums 795; Krystallform eines Baryumsalzes mit 3 Molekülen Propionat und 1 Mol. Acetat 1000; siehe Ditscheiner.
- Friedländer (C.) und Herter, Wirkung der Kohlensäure auf thierischen Organismus 1007 f.

- ritsch (H.), Erregung der Elektrizität durch Druck und Reibung 129.  
 rommel (J.), siehe Clermont (Ph. de).  
 ronmüller (C.), Doppelsäure des Thalliumcyanürs und ein neues Thalliumcyanüranhydrid 291 f.  
 adakowski (H.), Milchsucker und andere Zuckerarten 221 f.  
 Erbringer (P.), Erkennung von Quecksilber in thierischen Substanzen 1091.  
 Erst (E.), Bildung von Monochloressigsäure bei der Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf Aethylen 371.  
 anaro (A.), Mutterlauge und Mutterlängensalz der Saline von Volterra 1312 f.  
 unke (W.), siehe Wolff (E.).
- abriel (S.), substituirte Phtalanile 789 f.  
 abriel (S.) und Michael (A.), Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Säureanhydride 322 f.  
 siffe (A.), modificirtes Braunstein-  
 element 133; Platindrahtfabrikation 1114; Herstellung galvanischer Kohaltüberzüge 1114.  
 sil (Fr.), siehe Städel (W.).  
 al (H.) und Etard (A.), Dihydro- und Trihydrostrychnin 910 f.  
 amper (J.), Lazulith 1229; Anorthit-  
 analysen 1267.  
 ard (E.), Analysen von Gafsnickel-  
 proben 1106.  
 ard (W. E.), Bestimmung des Kohlenstoffs im künftigen Nickel 1065.  
 arnier (J.), Formel des Garnierits 170.  
 adchaux-Picard, Carbonisiren von  
 Pflanzenfaser 1174.  
 audin, atomistische Structur einiger  
 Mineralien 1199.  
 gain, magnetische Untersuchungen 7.  
 tier (A.), Catechine 954 f.; Gerb-  
 substanzbestimmung im Wein 1088 f.;  
 geschlagene Weine 1161.  
 alowski (A.), Aufbewahrung fester  
 Bromsäure 274.  
 ou (U.), inactiver Zucker aus Roh-  
 zuckern und Melasse 920 f.; Gäh-  
 rung, Inversion von Rohrzucker durch  
 niedere Organismen 1016; Glucosen  
 der Colonialzucker und Melassen 1152.  
 Geary, siehe Roswag.  
 Gebhard (F.), siehe Pittig (R.).  
 Geddes (P.), Sauerstoffausscheidung  
 durch Plattwürmer im Sonnenlichte  
 1012 f.  
 Geibel,  $\beta$ -Nitromesitylsäure 797.  
 Geinitz (E.), Variolit 1284.  
 Geisler (E.), Bestimmung der Säuren  
 in Oelen 1086, 1168; Bieranalysen  
 1159.  
 Geisler (H.), Apparate zur Werth-  
 bestimmung der Milch 1145.  
 Genth (F. A.), Gediegen Tellur aus  
 Colorado 1200; Formel des Calaverits,  
 Kulmerit; Formel des Coloradoits  
 1208; Analysen des Coloradoits 1208;  
 Fundort von Hessit 1208; Vorkommen  
 von Tellurocker 1215; Magnolit; Fer-  
 rotellurit 1226 f.; natürliches Eisen-  
 sulfid, Volborthit 1227; Roscoelith  
 1278 f.  
 Geppert (J. P.), spec. Gewicht eini-  
 ger Verbindungen 25.  
 Gerard (A. W.), Piturin 915.  
 Gerichten (E. v.), Oxydation des Chlor-  
 cymols aus Thymol 420; Nitrirung  
 von Chlor- und Bromcymol, festes  
 Nitrocymol 485; Basalt- und Dolerit-  
 analysen 1288.  
 Gerichten (E. v.) und Rösler (W.),  
 Identität von Oxytolylsäure aus Cy-  
 mol mit Oxytolylsäure aus Sulfoto-  
 lylsäure 785.  
 Gericke (H.), siehe Krämer (G.).  
 Gerlach (Th.), Abscheidung des Schwefels  
 aus schwefelhaltigen mineralischen  
 Massen 1117 f.  
 Gerland (B. W.), Auffindung und Un-  
 tersuchung einer Reihe von Erden  
 in einem hauptsächlich aus vanadins.  
 Kupfer und Blei bestehenden Mineral  
 262; Sulfate des Vanadinpentoxyds  
 295.  
 Gerland (E.), Kathetometer 1095.  
 Gernes (D.), übersättigte Lösungen,  
 explosive Körper, überhitzte Flüssig-  
 keiten, Beziehungen 21; Beseitigung  
 des unregelmässigen Siedens über-  
 einander geschichteter Flüssigkeiten 37;  
 Allgemeine Eigenschaften übersättigter  
 Lösungen 58.



- Gerrard, Doppeljodid mit Wismuthtrijodid mit Jodwasserstoffsäurem Chinin 295; Galläpfeltinctur 969.
- Gerrard (A. W.), Duboisin 894 f.; Piturin 915.
- Geuther (A.), Diäthylglyoxylsäure-Aether und -amid 691.
- Geuther und Wackenroder, Einwirkung von Natrium auf Aethoxacetsäureäther 687.
- Ghilain, siehe Konink.
- Gibbs (J. W.), Gleichgewicht ungleichartiger Substanzen 28.
- Gibson, Einwirkung von Aethylen auf Trichlorjod 412.
- Giesel (F.), Plastilina 1189.
- Giglioli (J.), Oxydation des Mannits 529.
- Gilbert, Einfluss von Düngern auf Kartoffeln 960.
- Gilm (H.), Borsaureflamme, Apparat für spectralanalytische Versuche 190 f.
- Gintl (W.), Quelle bei Brdx 1801; siehe Zepharovich (V. v.).
- Girard (Ch.), Einwirkung von Asoxybenzid und Azobenzid auf Monoaminchlorhydrate 1182; siehe Willm (Ed.).
- Girard (Ch.) und Cavendou, Einwirkung von Asoxybenzid auf Monoamine 1182.
- Girard und Pabst, Darstellung von Nitrocyansulfat 228; Darstellung von Amidoazobenzol 469; Nitrosofluorescein 562; Nitroalizarin (Alizarinorange) 667.
- Gladstone (J. H.) und Tribe (A.), Wirkung ihres Kupfer-Zink-Elementes auf Alkalisalze 158 f.; Wirkung ihrer Kupfer-Zinkkette 191 f.
- Glan (P.), Einfluss der Dichte eines Körpers auf die Menge des von ihm absorbirten Lichtes 176 f.
- Glasenapp (M.), schwarze Farbe aus Schwefelblei und Leinölfirniss 1195.
- Glasebrook (E. T.), Bestimmung der optischen Constanten des Aragonits 167.
- Godefroy (R.), Cäsium- und Rubidiumdoppelsalze 287 f.
- Göppert (H. R.), Bernstein, Copal 1275.
- Götter (H.) und Michaelis (A.), Verhalten von Phosphorylchlorid gegen Wasser oder phosphorylge Säure 865.
- Goldschmidt (A.), Untersuchung und Formel des Salpetersäure-Aethylidenmidsilbers 486; Amylidemidsilbernitrat 488; m-Azotoluol 504 f.
- Goldschmidt (V.), Goldprobe 1009.
- Goldschmidt (G.), Idryl 399; Idrialin 650 f.; Ammoniakgummihäute aus Marokko 983; siehe Barth (L.).
- Goldsmith (E.), Lavendulan 1236.
- Goldstein (M.), isomere Nitrophenole 545; Dibrom-o-nitrophenol 547; Dinitrophenol aus o-Nitrophenol 590.
- Golubeff, Nitrirung von Decybenzoln 633 f.
- Gooch (F. A.), Trocknen von Niederschlägen 1039.
- Goppelsröder, künstliches und natürliches Alizarin 1191 f.
- Gordon (J. E. H.), specifisches Inductionsvermögen einiger Diälektrika 147; siehe Knott.
- Gore (G.), thermoelektrische Eigenschaften von Flüssigkeiten 135; Apparat für Gasabsorption 1097.
- Gormann (Ch. S.), Beseitigung der Alkaliverluste bei der Darstellung von Kalium- und Natriumchromat 1172.
- Gorup-Besanez (v.), diastatisches Ferment der Gerste 1036; Schützenquelle bei Kissingen 1296 f.
- Gossmann (A.), siehe Wallisel (O.).
- Gouy, Durchsichtigkeit farbiger Flüssigkeiten, Eigenschaften farbiger Flüssigkeiten von Metallverbindungen 160.
- Grabowsky, Verbindungen von Kupfer mit Chloral 391.
- Gräbe (C.), Alizarinblau aus Alizarin und Glycerin 606 f.; siehe Caro.
- Grätz (A.), Pitakall 600.
- Grandeau (L.), Einfluss der atmosphärischen Elektricität auf die Reifung der Pflanzen 940.
- Grawitz (S.), Schwarzfärbung mit sauren Anilinsalzen durch Kupferchromsaures Kali 462; Anilinsalze 468; Amidoderivate des Anilins 667; Gewinnung von Nitrobenzol 1191.

- Greene, Darstellung von Hexamethylbenzol 389; siehe Bel (le).
- Greene (F. G.), Bestimmung des Caffeins in der Guarana 871 f.
- Greene (W. H.), Einwirkung von Chlormink auf Aethylalkohol 519, von Natron auf Jodäthyl 520.
- Greenisch (H. G.), Cerfurnoxalat 245.
- Gréhan (N.), Bildung von Kohlenoxydhämoglobin 1007.
- Grete (E. A.), Reduction der Salpetersäure 1048.
- Grieffs (P.), Einwirkung von Diazosulfosäuren auf Phenole 488 f.; Einwirkung von Cyan auf m- und o-Amidobenzosäure 766 f.; Uramidobenzosäure, Nitroamidobenzosäuren, Oxynitrobenzosäuren 772 f.; m-Diamidobenzol und Toluylendiamin gegen salpetrige Säure, Vorkommen von salpetriger Säure im Speichel 1047; Farbstoffe aus Diazoverbindungen und Phenolen 1188.
- Grieffsmayer (V.), Säuregehalt der Biere, Calciumdisulfid in den Brauereien, Maischverfahren 1158; Bestimmung des Glycerins im Bier, Chlornatriumgehalt der englischen Biere 1160.
- Primaux (E.), Darstellung von Alloxantin 861.
- Gródski (M.), siehe Krämer (G.).
- Grosjean (J.), Bildung von Ammoniak bei der Filtration von Wasser durch schwammiges Eisen 1041.
- Grosheints (H.), Auftreten von Pseudobutyl- und Isobutyl- bei der Darstellung von Methylallyl nach Wurtz 378; Darstellung von Allylbromid 415.
- Grosfmann (J.), Bestimmung von unterschwefliger Säure neben schwefliger 1045.
- Groth (P.), Krystallform des Fluoranthens 899; hemiclrische Formen am Speiskobalt 1204; Zinkblende, Plumbomanganit, Youngit 1206; Krystallform des Pseudobrookits 1215, des Manganits 1218; Krystallsystem des Leukophans 1254 f.
- Rothe (O.), Nitrierung der m-Jodbenzosäure 758.
- Grotowsky (L.), Paraffin 1166.
- Grouven (H.), Darstellung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Bruch- und Grünlandsmoore 1126.
- Grove (W. R.), Spectren der Entladung in Geißler'schen Röhren 175.
- Groves (Ch.), siehe Stenhouse (J.).
- Gscheidlen (R.), Bestimmung des Zuckers in der Milch 1077 f.
- Gruber, siehe Musculus.
- Gruber (M.), Einwirkung von salpetriger Säure auf Protocatechusäure 771.
- Grüneberg, Fabrikation von Kunstdünger, Potasche und Salpeter 1144.
- Grüneberg (H.), chemischer Theil der Pariser Ausstellung des Jahres 1878 1098; Darstellung von Strontiumcarbonat 1138.
- Gruner (L.), künstliche Diopsidbildung 1250.
- Grye (Bouquet de la), Ermittlung des suspendirten Schlammes im fließenden Wasser 1117.
- Guareschi (J.), anomale Dampfdichte 118; Einwirkung von übermangansaurem Kalium auf schwefelhaltige organische Verbindungen 858 f.; Constitution des Carbethialdins 859; Oxydation von Thialdin und Sulfaldehyd 888.
- Gümbel (C. W.), Sericit 1246; dem Hygrophilit, Nakrit und Kaolin verwandte Substanzen 1268 f.; Manganknollen vom Meeresgrund zwischen Japan und den Sandwichsinseln 1298.
- Günsberg (R.), Calorimeter 159; Gährungszeit in den Brennereien 1158.
- Guillemak, siehe Secours (F.).
- Guillocchin, siehe Personne.
- Guimet (E.), Ultramarin, Uebergang von Grün durch Blau in Roth, Selen- und Tellurultramarin 1178.
- Gukassians (P.), Resorcin gegen Oxalsäure 560.
- Gunn (H. H.), Phosphorit 1228.
- Gunning (J. W.), Fäulnis 1021 f.; Lösungsvermögen der Melasse 1152.
- Gunsburg (H.), siehe Tscherniak (J.).
- Gustavson (G.), Grund der eigen-

- thümlichen Wirkung des Aluminiumbromids bei der Bromirung aromatischer Kohlenwasserstoffe 380 f.; Bildung von Isopropylbenzol bei der Einwirkung von Propyl- und Isopropylbromür auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumbromid 384.
- Guthrie (F.), Einfluß der Temperatur auf den Durchgang der Gase durch Capillarröhren 44; Kryohydrate und Kryogene 55, 56; Scheidung des Wassers von krytallisierten Körpern durch einen trockenen Luftstrom, Einfluß von Glycerin auf die Farbe einiger Salze 57.
- Gutknecht, Arsenkies 1205.
- Guyard (A.), Bildungswesen von Phtalsäure 788 f.
- Guyot (P.), Phosphorite 1228.
- Haas (B.), neue Mostwage 1090.
- Habermann (J.), Derivate des Dimethylhydrochinons 565; Analyse des Meteoriten von Tieschits 1817.
- Hänlein (H.), siehe Nobbe (F.).
- Hässelbarth (P.), geeignetste Verbindungsform des Stickstoffs für die Gerste 1148.
- Häufsermann (C.), Geschichte der Anilinfabrikation 1170.
- Haga (H.), elektrische Ströme beim Durchströmen von Wasser durch Röhren 180.
- Hagemann (H.) und Witter (H.), Preßhefe 1159.
- Hager (H.), Bestimmung der Glucose mit essig. Quecksilberoxyd 1077; Weinuntersuchung 1089.
- Hahn (E.), Siedepunkt und Schmelzpunkt des Hexachlorkohlenstoffs 415.
- Haitinger (L.), Darstellung von Nitrobutylen 429.
- Haller (A.), Jodcampher 648; Cyancampher, Bromcyancampher 644.
- Haller (A.), siehe Heckel (E.).
- Hamburger (E. W.), Aufnahme und Ausscheidung des Eisens durch den thierischen Organismus 1010.
- Hammarsten, Pepsinpräparate 989.
- Hammerschlag (W.), Anthrachinoncarbonsäure 815 ff.
- Hammond (J.), Reinigung des Leuchtgases 1165.
- Hampe (W.), Bestimmung des Oxyd im Kupfer 1065; Bestimmung des Zinks in seinen Erzen 1107 f.
- Hanamann (J.), böhmische Biersteine 1158.
- Hannay (J. B.), Einwirkung des Sauerstoffs auf Schwefel, Verhalten der Schwefelbromide 209 f.; Reaction zwischen Jodtrichlorid und Schwefelwasserstoff 217; Mangansuperoxydhydrat 1204; Arsenargentit 1204; Plumbum und Youngit 1206; Bowlingit 1206.
- Hanriot, Darstellung von Triäthylglyceramin 441; Reduction von Glycolhydrin, von Acetylhydrin 525.
- Hansel (V.), Rutilkrystalle 1214; Horners 1223.
- Hansen, siehe Wallach.
- Hardman (E. T.), mechanische Trennung von Mineralien 1040.
- Hardtmuth (Fr.), Dimethylacetessigsäureäther, Dimethylsuccinyläther 731 ff.
- Hartmann (A.), Phosphorit von Madura 1228.
- Hartmann (C.), Roheisen 1090.
- Hars (C. O.), Spergulia 960.
- Hasenolever (R.), deutsche Seifenfabrikation im Jahre 1878 1128.
- Hassak (E.), Zirkonswillinge 1200.
- Hasselberg (B.), Umrechnung Kirchhoff'schen Spectralkalkülen Wellenlängen 169.
- Hastings (C. S.), Veränderung optischen Constanten durch die Temperatur 164.
- Hayem (G.), Fibrinbildung im Blut 1000.
- Hauch (A.), Verrüsten der Kieselsteine in Haufen 1123.
- Hauenschild (H.), Kalkstein mit drücken ähnlich Meteoriten 1315.
- Hauer (C. v.), Eisenquelle von Weidlingau, Unterscheidung von Mineralquellen und Mineralbrunnen, Mineralquelle von Ischl 1303 f.; Bittersalzwasser 1304.
- Haushofer (C.), Krystallisation von Imidopropionitril, des Diämin

- 542; Krystallform des schleims. Natriums 727 f.
- Haushofer (E.), Krystallform von Methyloxaminchloroplatinat 361 f.
- Haushofer (K.), Krystallform des sweidrittelphosphors. Natriums 226.
- Hautefeuille, Bildung von Oson durch kalte Entladung 20.
- Hautefeuille (P.), Darstellung von Tridymit 1212 f., von Quarz 1212.
- Hecht (O.), über die Oxydationsproducte des  $\beta$ -Hexylens 377; über Hexoylen 379; über Hexylenderivate aus Mannit 415 f.
- Hecht (O.) und Munier (J.), Darstellung von Hexylenglycol 527; Isoheptylsäure 728.
- Heckel (Ed.), Keimung der Pflanzen 945 f.
- Heckel (E.) und Haller (A.), Extract der Blätter von *Potalia amara* 974.
- Heddlé (F.), Analysen schottischer Feldspathe 1261 f.
- Hegelmaier, Zuckerraffination 1149.
- Hehner (O.), Quelle bei der Capstadt 1814.
- Heinrich, Sachsse's Methode der Bestimmung von Dextrose und Invertzucker 1077.
- Heinrich (O.), siehe Erlenmeyer (E.).
- Heintz (W.), über Amidotrimethyloxybuttersäure 448; Bildung von Amidobuttersäure, Amidotrimethyloxybutyronitril und Amidotrimethyloxypropylcarbylamin bei der Einwirkung von Blausäure auf salzsaures Diacetonamin 444 f.; über die Bildung des Vinylidiacetonamins 445 f.; über Benzalidiacetonamin 446 f.; Darstellung von Vanillidiacetonamin 447.
- Heinze (R.), Ultramarinbereitung 1178.
- Heinzelmann, Dehydroschleimsäure 728.
- Heinzelmann und Altmann, Bestimmung der Gruppe  $\text{NO}_2$  in Nitroderivaten mit Zinnchlorür 1078.
- Hell (C.) und Mühlhäuser (O.), Essigsäuredibromid, Einwirkung von Brom auf Essigäther, auf Ameisensäure 676 f.
- Hemilian (W.), Darstellung von Diphenylphenylmethan 408 f.; von Diphenylantolylmethan 404.
- Hempel (W.), gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen 1069 f.; Dichlorpropionsäureäther 698.
- Henninger (A.), Peptone 986.
- Henry (L.), Theorie der Oxydation des Diallyls durch Chromsäure und Schwefelsäure, Darstellung eines neuen Kohlenwasserstoffs des Diallylens 379 f.; über Esterbildung aus gesättigten Alkoholen der Fettreihe und organischen Säuren 516; Propargylalkohol 527; Dichlorpropionsäureäther 698.
- Hensgen (C.), Einwirkung von Salzsäuregas auf Sulfate 218, auf Doppelsulfate 214; Deacon-Process 1119.
- Hense (A.), Oxydation des Aluminiums 244 f.
- Hepp (P.), Additionsproducte des Trinitrobenzols mit aromatischen Körpern 484 f.
- Heringa (P. M.), Kritik der Theorien der Capillarercheinungen 68.
- Herlandt (A.), officinelle Pflanzen 951 f.
- Hermann (R.), Atomvolumen und spec. Gewichte organischer Verbindungen 26.
- Hermite (H. V.), Einheit der die geologischen Erscheinungen herbeiführenden Kräfte 1281.
- Herran und Morel, Oxydation von Kohlenwasserstoffen 1134.
- Herrera (A.), Glycosid aus den Samen der *Thevetia yocali* 975.
- Herter (E.), Verhalten von Glycerin gegen Kalihydrat 524; siehe Friedländer (C.).
- Herwig (H.), Distanz der Wassermoleküle 9; Wärmeentwicklung durch Drehen der elektrischen Moleküle 187; Wärmeentwicklung bei der Magnetisirung des Eisens 156.
- Hersig (A.), zwei mit der Cyanursäure isomere Säuren 334 f.
- Hefs (J. J.), neue Batterieform 135.
- Hesse (O.), Bestimmung des optischen Drehungsvermögens von Flüssigkeiten 186; Loturin, Colloturin und Loturidin 968 f.; Alstonin 969; Codeinreaction 978; Untersuchung von Chinarinden, Chinidin, Alkaloide, Chinabasen 874; Chininprobe, Chinaalkaloide 875; Cinechininsulfat 880 f.;

- Cinchotenicin 885 f.; Oxydation des Cinchonins, salzsaures Cinchotenicin-goldchlorid 886; Zusammensetzung des Cinchonins 889 f.; Rinde von *Crossopteryx febrifuga* 891; Ditalin, Alstonin 892; Alkaloide aus *Alstonia constricta* 893; Formeln der Alkaloide aus *Sabadillasamen* 909 f.; Glucose 917 f.; Phlorose 918; Cynanchol, Euphorbon 956; Phytosterin 956; siehe Jobst (J.).
- Hessert (J.), Constitution des Phtalaldehyds und seiner Derivate 624; Umwandlung von Mekonin in Mekoninsäure 624 f.; Formel des Meconins 787.
- Heuser, Lactoskop 1097.
- Heufsermann (C.), amerikanische Petroleumbenzine 1166.
- Hewitt, Gewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen 1181.
- Heyden (F. v.), Salicylsäure zum Conserviren von Milch, Butter, Fischen und Fleisch 1146; Salicylsäure in der Brauerei 1158.
- Heynsius (A.), Hühnereiweiß und Serumweiß 982.
- Hilger (A.), Bieranalysen 1159; Brunnenwässer von Erlangen 1297.
- Hill (H.), Formel der Harnsäure 860 f.; siehe Mabery (C.).
- Hill (H. B.), Untersuchung des Pyroxanthins 864 f.; siehe Jackson (O. R.).
- Hillebrand (W. F.), siehe Pittig (R.).
- Himly (C.), Nachweis von Leuchtgas im Brunnenwasser 1072; Mehlpfung 1088.
- Hintze (C.), Pisaniti 224; Titanit (Gree-novit) 1272 f.
- Hinze, Krystallform des  $\beta$ -Dinaphtyl-trichloräthans 892.
- Hiriakoff (M.) und Inostrantzeff, Meteorit von Bardjansk 1819 f.
- Hirsch (J. v.), Scheidung des Klebers von der Getreidestärke, Gewinnung von Hefe 1154 f.
- Hirsch (R.), Einwirkung von Chlorkalk auf p-Amidophenol 501.
- Hirschsohn (E.), Reactionen von Harzen, Gummiharzen und Balsamen 983.
- Hirschwald, Krystallform des Rham-nodulcits 928.
- Hirschwald (J.) und Baumhauer (H.), Krystallsystem des Leucits 1240.
- Hittorf (W.), Aufassung der Elektrolyte als Salze 149 f.
- Hjelt (E.), Uebergang des Arsens der Pyrite in die Schwefelsäure 1122.
- Hjortdahl (Th.), Olivin 1238; Am-thitanalyse 1266; Sensitivanalyse 1267.
- Hodgkinson (W. R.), Isobutylphenyl-Benzyläther 812; siehe Conrad (M.).
- Hönig (M.), Derivate des Dimethylresorcins 555 f.; Stickstoffbestimmung nach Knop 1046.
- Hörmann (O.), siehe Liebermann (C.).
- Hoffmann (E.), Salicylsäure-natrium-, -kalium-, -lithium- und -ammonium-salicylat 759; Infundirapparat 1094.
- Hoffmann (R.), Farbstoffe aus braun und grünem oder weißem Ultramarin, deutsche Ultramarinfabrikation 1174.
- Hofmann (A. W.), Dampfdruckbestimmung 80; Beziehung des Cadebat (Cöralignons) zu Pyrogallussäure-Methyläther 567 f.; Darstellung von Aethylcediret aus Pyrogallussäure-Diäthyläther 568; Vorkommen des Dimethyläthers einer Propylpyrogallussäure im Buchenholztheer 565; Pitakall 599; Methylaldehyd 613; Thioamide 672 f.; Zuckerraffinade 1149.
- Hofmeister (F.), Abscheidung von Eiweißen aus thierischen Flüssigkeiten 938 f.; Rückbildung von Collagen aus Leim 934 f. und von Eiweiß aus Pepton 935; Semiglutin, Hemicollin, Collagen, Leimpepton, Glutin 936 f.
- Holdermann (E.), Phosphorsäure in einer unreinen Salzsäure 213; Häm-albuminat 264.
- Holthof, Bauxit von Mühlbach 1217.
- Holz (A. L.), Coërcitivkraft des Magnetisensteins 157 f.
- Hood (J. J.), Gesetze von chemischen Vorgängen 16.
- Hoogewerff (S.) und Dorp (W. A. van), Oxydation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen durch Kaliumpermanganat 504.
- Hoppe-Seyler (F.), Entwicklung von Sauerstoff aus lebenden grünen Pflanzen im Sonnenlichte 941; Oxyhämoglobin und Methämoglobin 990 f.; Fermentwirkungen 1016; Flusssäure 1028 ff.; Nuclein in der Hefe 1026; Lecithin und Nuclein in der Hefe 1080; Invertin 1032.

- Hornberger (R.), Bestimmung der Alkalien in Pflanzensachen 1058.
- Hornbostel (F.), Vermehrung des Sauerstoffs in der Verbrennungsluft 1115.
- Horse, Verhütung von Kesselstein 1116.
- Horstmann, Constitution des Essigsäuredampfes, Dampfdichte des mit Luft gemischten Dampfes 50, 51.
- Houzeau (A.), volumetrische Bestimmung der Schwefelsäure 1046.
- How, Reactionen der Alkaloide 871; Reaction auf Opiumalkaloide 1084.
- How (H.), Arsenkies 1205.
- Howard (D.), Untersuchung von Cinchonaarten 874.
- Hüfner, Zusammensetzung des Pancreasfermentes 1036.
- Huggenberg (C.),  $\alpha$ -Aethylacetoacidsäureäther 725; Methylbernsteinsäure 725 f.
- Hummel (J.), Diphenylsäure aus Phenanthrenchinon 818.
- Hunäus, Chloralide 688 f.
- Hurion (A.), anomale Dispersion 168.
- Hurter (F.), Anemometer zur Angabe der Geschwindigkeit des Gasstromes 1096.
- Husemann (Th.), Ditalin 891.
- Huston (Ch.), Festigkeit und Dehnbarkeit von Eisen- und Stahlplatten 1104.
- Iles (M. W.), siehe Fahlberg (C.); siehe Remsen (J.).
- Iles (M. W.) und Remsen (J.), Oxydation der p-Sulfoamintolylsäure 792.
- Inostrantseff, siehe Hiriakoff (M.).
- Isambert, Verbindungswärme der Metallchloride mit Ammoniak 97; Dissoziationsspannung des Chlorhydrats 123; Verb. des Baryumcarbonats in der Hitze 124, 125; Dissoziation der höheren Schwefelchloride 309.
- Iwaya, Manganerz von Rengersdorf 1218.
- Jackson (A. H.), dialysirtes Eisen 368.
- Jackson (C. L.), siehe Mabery (C. E.).
- Jackson (C. L.) und Field (A. W.), Eigenschaften einiger p-Chlorbensylverbindungen 417 f.
- Jackson (C. L.) und White (J. H.), p-Chlorbenzaldehyd, p-Brombenzaldehyd und p-Jodbenzaldehyd 622.
- Jackson (O. R.) und Hill (H. B.), Mucobromsäure 709 f.
- Jacobsen (C.), Bericht über die Arbeiter im Carlsberger Brauereilaboratorium 1157.
- Jacobsen (E.), Bleichen von Federn 1176.
- Jacobsen (O.), Identität des synthetischen Cymols mit dem Camphercymol 888; über Xylenole 578 f.; Isomere Oxytoluylsäuren 782 f.; Darstellung von -o- und -p-Xylol aus Theeröl 885 f.; Nitrierung von Mesitylsäure 796 f.; Amidirung 797; Isooxycuminsäure aus Carvacrol 809 f.; Sulfoderivate des Xylols 849 f.; Oxydation der Xylolsulfoamide 851 f.
- Jacobsen (O.) und Weinberg (E.), gebromte m-Xylolsulfosäuren 854 f.
- Jacquelin, wismuthsaure Salze 298.
- Jaffe (M.), Ornithursäure 831 f.; synthetische Vorgänge im Thierkörper 988 f.
- Jagi, Wurzel von Paeonia Moutan 976 f.; Scopolia japonica, Rinde von Evodia glauca 977.
- Jahn (H.), warme Quellen der Thermopylen 1318.
- Jahns (E.), Verhalten von Borax gegen Salicylsäure 760 f.
- Jakobs, siehe Müller (A.).
- Jamieson (J.), Ozon in Früchten 948.
- Jannasch, Augitandesitanalyse 1288.
- Jannasch (P.), Vorkommen von Vanillin in der Siambenzoë 622.
- Japp (F.), siehe Anschütz (R.).
- Jasques (B.) und Sauval (P. A.), Imprägniren von Eisenbahnschwellen und Hölzern 1174.
- Jawein (L.), Polymerisirung zweier Hexylene, Untersuchung des Dimethyläthyläthylens 878.
- Jegel (B.), Mehlanalysen 1155.
- Jehn (C.), Oxydation des Aluminiums 245.
- Jeromejew (P. v.), Korund 1211; Spinelle verschiedener Färbung 1215 f.; große Topaskrystalle 1237; Heulandit 1256.

- Jeremin, Löslichkeit des Ozons in Oxalsäurelösung 197.
- Jobert, Bereitung von Curare 968.
- Jobst (J.), Chinintannate 876 f.
- Jobst (J.) und Hesse (O.), Piperonylsäure 776 f.; Piperonylsäure in den Cotorinden 969.
- Jörgensen (S. M.), Darstellung von Purpureochromverbindungen 274; Purpureokobaltsalze 278 f.
- Johanson (E.), pathologische Gebilde an Weiden 969; Conserviren thierischer Substanzen 988.
- John (C.), Analyse von Aluminit 1224 f.; Halloysitanalyse 1269.
- Johnson, Nickelgewinnung aus Garnierit 1106.
- Johnson (G. S.), Darstellung von Ammoniumtrijodid 219; Aufnahme von Wasserstoff durch glühendes Kupfer und von Kohlenäure durch glühendes Kupferoxyd 286.
- Johnson (J. S.), Darstellung von Polyjodiden 285 f.
- Johnson (O.), Bildung von Arsenwasserstoff 1051.
- Johnson (S. H.), Glucose aus Getreide 1148.
- Johnson (S. W.) und Chittenden (R. H.), Untersuchung der sauren Ammoniumsulfate 217.
- Joly, siehe Paquelin.
- Jones (F.), Darstellung von Borwasserstoff 229; Verhalten von Reduktionsmitteln gegen übermangansaures Kalium 276 f.
- Jones (G.), Bestimmung von Zucker mit übermangansaurem Kalkum 1077.
- Jones (H. C.), Siedepunktsbestimmung 85.
- Jones (T.), Bildung von Ammoniak bei der Filtration von Wasser durch schwammiges Eisen 1041.
- Jonge (D. de), Secret der Bürzeldrüse von Gänsen und wilden Enten 1013.
- Jordan (J. B.), Glycerinbarometer 1095.
- Jordan (P.), Darstellung von Mangan-eisen 1104.
- Jossinet, chemischer Theil der Pariser Ausstellung des Jahres 1878 1098.
- Joubert (J.), Drehungsvermögen des Quarzes 186 f.
- Joule (J. P.), mechanisches Wärmeäquivalent, Bestimmung 68.
- Julien (A.), Aglast 1230 f.
- Jungfleisch (E.), siehe Boisbau-dran (Lecoq de).
- Kachler (J.), Säuren als Oxydationsproducte des Camphers 640; Bornel und Derivate 646 f.
- Kämmerer (H.) und Bensinger (H.), Einwirkung von Jod auf Phenole 500 f.
- Kallab (F. V.), Bleichung der Thinfaser 1175.
- Kalmann (W.) und Böcker (F.), Einfluß von Gyps auf den Boden 1142.
- Kaltenbach (P.), Lactosurie 1002.
- Kamenski (J.), Einwirkung der Halogene auf Guanidinsalze 348 f.
- Kasanseff, Zusammensetzung und Verhalten von Goldamalgam 308 f.
- Kaschirsky (M.), Darstellung höherer Alkohole 526 f.
- Kathreiner (F.), Bestimmung der Gallsäure 1176.
- Katsujama, Camellin 977 f.
- Kayser, Bildung von Hydroacrylsäure aus Aethylencyanhydrin 696.
- Kayser (R.), Asche- und Extractgehalt französischer Weiß- und Rothweine 1162.
- Keith (S.), Fällung von Kupfer mit Eisen 1109; Gewinnung des Zinns von Weißblechabfällen 1111.
- Kelbe (W.), Naphtylphosphorsäure 866 f.; Naphtylarsensäure 867.
- Kellner (O.), siehe Wolff (E.).
- Kelly (O. J.), versuchte Synthese von Fettsäuren 671 f.
- Kelly (O'Neill F.), Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Dichlorhydrin, Epichlorhydrin und Allylalkohol; dibromür bei Gegenwart von Natriumamalgam 407.
- Keunigott (A.), Grundgestalten der Krystallspecies 2.
- Kern (S.), Wasserstoffhyperoxyd in Regenwasser 201; Zusammensetzung und Bildung des aus salpetersäurehaltiger Lösung des molybdänhaltigen Ammoniums sich abscheidenden Niederschlags 800; Reactionen des Dipykums 818; Bestimmung des Eisens

- Oxyd 1060; Bestimmung des Sauerstoffs im Bessemerstahl 1102; Phosphor und Schwefel im Eisen 1103; Goldlegirungen 1114.
- ermeler (F.), Rothweinbereitung 1162.
- erpely (A. v.), Entphosphorung des Eisens 1168.
- essel (Fr.), Doppelsalze des unterschwedigen Kupferoxyduls 388; gebromte Essigäther 676 f.; Bromessigsäther gegen Ammoniak 677; gebromte Aethyläther 690; Wachs von *Ficus gummiifera* 978 f.
- esler (F.), Grubenwasser der Zeche Mont Cenis bei Sodingen 1800.
- eufeler (E.), Untersuchung der Senneblätter 966 f.; Frangulinsäure 967.
- ick (Fr.), Constans der Dichte bei allmählicher Formänderung fester Körper durch Druck 28.
- elmeyer (A.), Reagens auf Holzstoff 1086.
- illing (K.), Analyse, Verwitterung des Gneisses 1282, 1288.
- ingzett (Ch. T.), Säuren der Cacao butter 789; Muscarin 871; Hederasäure 960; siehe Paul (B. H.).
- ingzett (C. W.), Ozon 196.
- innicutt (L.), siehe Anschütz (R.).
- irmis (M.), Wanderung der Ionen 150.
- jeldahl (J.), Bierwürze, Bier 1157.
- laufs (A.), Bestimmung des dreibasch-phosphors. Kalks in der Knochenkohle 1153.
- lein (C.) und Trechmann (Ch.), Krystallform des  $\alpha$ -Benzdianishydroxylamins 447.
- lein (D.), Einwirkung von Borax und Borsäure auf das Rotationsvermögen des Mannits, auf mehratomige Alkohole 517 f.; Verbindung von Mannit mit Borax 1052 f.
- lein (Fr.), siehe Planer (A.).
- lein (O.), Verbindungen von Aminen mit Quecksilberchlorid 452.
- leinsehnidt, siehe Stadel (W.).
- lement (C.), Chloritanalyse 1247; Labradoranalyse 1266.
- leritj (L.), Meteorit von Sokol-Ban-ja 1818.
- lien (P.), Manganosit 1210 f.; Diaspor 1217; Flußspath 1218; Adamin 1285; Chromgranat 1240.
- Klinger (H.), Ueber Thialdehyd 616 f.; siehe Bernthsen (A.).
- Klooke (Fr.), Aetzfiguren der Alaune 2 f.
- Kloos (J. H.), Augitandesit 1288.
- Klos, siehe Lauenstein.
- Klvana, Schieferanalyse 1285 f.
- Knab (D. C.), Gewinnung von caustischen und kohlens. Alkalien, von Chlor und anderen Producten 1124 f.
- Knapp, Gerben mit Eisensalzen 1176 f.
- Knight (W.), spec. Gewicht des Cadmiumchlorids und einiger Doppelsalze 25.
- Knoll (A.), siehe Otto (R.).
- Knop (A.), unterirdischer Zusammenhang von Donau und Aach 1293 f.
- Knott, Gordon, Mac Gregor und Sunth (C. Michie), thermoelektrische Eigenschaften des Kobalts 186.
- Koch, Alizarinblaubereitung 1191.
- Koch (A.), Analyse von Tridymit 1212; Pseudobrookit 1214 f.; Szabóit 1271; Andesit 1287.
- Koch (F.), Andesit 1287.
- Köhler (H.), Verh. eines Gemenges von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff beim Durchleiten durch glühende Röhren 227; einige Bildungweisen des Aethylamins 486; Einwirkung von kohlens. Baryum auf Baryumäthylsulfat 837.
- Köhler (W.), Bestimmung des Metallgehalts von Erzen 1056; continuirliche Zinkgewinnung in Gebläseschachtöfen 1107.
- Könen (A. v.), Phakolith, Fanjasit 1256; Bimssteinsand 1286.
- König (G. A.), Strengit 1284; Zoisit 1287 f.; Grossularvarietäten 1289 f.; Protovermiculit, Jefferit 1247 f.; Enstatit 1248.
- Königs (W.), versuchte Darstellung von  $C_{12}H_{10}N_4S_2O_6$  und  $C_{12}H_{10}N_4S_2O_6$ , Benzolsulfonsäure-Salpetrigsäureanhydrid 846 f.
- Köppen, siehe Schmidt.
- Körner (H.), Untersuchung des p-Di-propylbenzols und einiger Derivate 893.
- Körner (W.), Olivit und Betulin 956.
- Köttstorfer (J.), Jod im Meerwasser 1048.
- Kohlrausch (O.), Scheidung des Rübensaftes mit Thonerdehydrat 1151.



- Kohn (S.), Zersetzung von Eiweißkörpern 984.
- Kokscharov (N. v.), Walnewit 1247.
- Kolbe (H.), Cyanoforn 840; innerlicher Gebrauch von Salicylsäure 759, 1010.
- Kolbe (W.), Kohlenwasserstoffe aus Harzöl 868.
- Koninck (L. L. de), constante Chlor-entwicklung 212 f.; Kaolinit 1268.
- Konink und Ghilain, Bestimmung des Siliciums im Bessemerstahl 1101.
- Kopfer (F.), Elementaranalyse mit Platin im Sauerstoffstrom 1070.
- Kopp (A.), Verarbeitung des Anthracens und Darstellung des künstlichen Alizarins 1187 f.; technische Herstellung des Nitroalizarins 1190 f.
- Kopp (H.), Molekulargewichtsbestimmung 52.
- Korschelt (A. O.), japanisches Reisbier 1160.
- Kossel (A.), chemische Wirkungen der Diffusion 61.
- Krämer (G.), Industrie der Alkohole und organischen Säuren 1184.
- Krämer (G.) und Gericke (H.), Denaturierung von Alkohol 1156.
- Krämer (G.) und Grodzki (M.), Gewinnung von flüchtigen Fettsäuren aus den Mutterlaugen des essigsauren Natriums 1185; Untersuchung der Mutterlaugen des holzessigsauren Natriums 674; Holzöle 675.
- Krafft (F.), Undecolsäure 786 f.; Undecylsäure 787.
- Krakau, Untersuchung der Styrole verschiedener Storaxarten 885.
- Krauch (C.), ungeformte Fermente in Pflanzentheilen 1035 f.; Surrogate im gemahlenden Kaffee 1163.
- Kraus (C.), Chlorophyll 945.
- Kraushaar (C.), Regeneration des Schwefels aus Sodardickstücken 1130 f.
- Kraut (K.), Cuminalkohol in Cymol 534.
- Krenner (J.), Zinnober 1206; Krystallform von Weißbleiers 1222.
- Kreissner (G.),  $\alpha$ -Methylacetsuccinsäureäther 721.
- Kretschy (M.), Trisulfo-m-oxybenzoesäure 848 f.
- Kreusnagel (C.), siehe Wolff (E.).
- Kriloff, siehe Flawitsky (F.).
- Krug (O.), Destillation von Theer als Kalk 1171.
- Kühnemann (G.), Bestandtheile des Hopfens 1160.
- Kuhara (M.), Wurzel von *Lithospermum Erythrorhizon* 977.
- Kuhn (N. A.), Zimmtblättchen 284.
- Kundt (A.), Einfluss der Lösungsmittel auf die Absorptionsspektren gelöster absorbirender Medien 194.
- Kupffer (A.), Darstellung von rhombischem übermangansaurem Zink 284.
- Kurbatow (A.), siehe Beilstein (F.).
- Kyle (J. J. J.), Wasser des Rio de la Plata, des Parana, des Uruguay 1295 f.
- Lacerda, Ferment des Schlangengifts 1087.
- Lachanalle (de), siehe Viney (C.).
- Lack, siehe Burnard.
- Ladd (W.), Beschreibung der Natur von Byrne 184.
- Ladenburg (A.), Bestimmung des absoluten Siedepunktes 36, 1053; Siedepunkt der schwedigen des Chlors und des Aethers 36; seltene o-Diamin gegen Bittermandelsäure Aldehydine 457.
- Ladenburg (A.) und Engelbrecht (Th.), Aldehydine 456 f.
- Ladenburg (A.) und Eßgen, Aldehydine 454 f.
- Lake (R.), Nickelgewinnung aus Nickelit 1106.
- Lamy (A.), Löslichkeit in Wasser verschiedenen Temperaturen 61.
- Landauer (J.), Veränderungen der Absorptionsspektren des Salmons.
- Landgrebe (O.),  $\beta$ -Dioxyanthranilguanidin,  $\beta$ -Dioxyanthranilguanidin, Ditolylparabensäure, Ditolylguanidin 350, Ditolylparabensäure, Ditolylguanidin und Oxamid 351; Oxydation von Ditolylparabensäure 351.
- Landolph (Fr.), Borfluorwasser 280; Verbindungen von Fluorbor-Ketonen, Aldehyden und Kohlenstoff 320; Einwirkung von Fluor-

- ber auf Acetylen 370; Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{18}$  395; Anethol 587; Verbindung von Furfurol mit Benzaldehyd 631; Fluorbor gegen Campher 640.
- Landrin (Ed.), Ursache der Löslichkeit von Oxyden und citronensauren Salzen in citronensaurem Ammonium 727.
- Landshoff (L.), Methylderivate des  $\alpha$ -Naphthylamins 473 ff.
- Lang (V. v.), parallelepipedisches System 1; Verbindung des Spectralapparates mit dem Achsenwinkelapparat für krystalloptische Arbeiten, optische Constanten des Gypses 166 f.; Krystallform des Dibromfluorens 819; Krystallform des Cinchotenidins 888, des Platindoppelsalzes 889.
- Langbeck (H. W.), Verhalten von Calomel gegen Zucker 309.
- Langbe, Zuckerraffination 1149.
- Langbe (W.), Siliciumverbindungen in Pflanzen 948 f.
- Langfurth (A.), siehe Limpriecht (H.).
- Larsen (G.), Trennung von Zink und Kupfer 1064.
- Lassaulx (A. v.), Krystallform des Tridymits 1212; Jodobromit 1210; Desmin 1256; Saccharit 1267; Diabas-Diorit, Diabasporphyrit, Olivin-gabbro, metamorphische und eruptive Gesteine aus dem Silur, Trachytanalyse 1284; Quarztrachyt 1286.
- Laskowsky (N.), siehe Sabanin (A.).
- Laspeyres (H.), Adamin 1285.
- Latschinoff (P.), Oxydation des Cholesterins und der Cholesterine 1006 f.
- Laubenheimer (A.), Einwirkung von Ammoniak auf Dinitrochlorbenzol 329; o-Dinitrobenzolderivate 428.
- Lausten und Kies, Derivate des Tetraphenyläthans 406.
- Lauffer (E.), Trennung des Quarzes von der Kieselsäure 1054.
- Laurent (L.), neues Saccharometer 1097.
- Laüterbach (F.), neue Bildungsweise des Nitroäthans 429.
- Lawrie (A. D.), Einwirkung von Kalihydrat auf Sulfoxybenzoesäure 764.
- Lawson (R.), Hyocyanin 918.
- Lea (M. C.), Ammonium-Silberjodid 407; Einwirkung des Lichts auf Chlor- und Bromsilber 1068.
- Lebedew (G.), Rhodonit 1254.
- Lecher (E.), Untersuchung der Wärmecapacität der Mischungen aus Methylalkohol und Wasser 72.
- Ledebur (A.), Vermehrung des Siliciumgehaltes geschmolzenen Gufeisens beim Stehen an der Luft 1108.
- Ledderhose (G.), Chitin 929 f.
- Leeds (A. R.), Ozon und die Atmosphäre 195; Wasseruntersuchung des Passaicflusses 1042 f.
- Lefort (J.), wolframsaure Salze der Sesquioxide 300 ff.
- Lehmann, Knochenbildung 987.
- Lehmann (J.), Bestimmung von Fett und Casein in der Milch 1092 f.; pyrogene Quarze 1214.
- Lemberg (J.), Gesteinsumbildungen bei Predassa und Monzoni 1281 f.
- Lencauches (A.), Verdichtung der Zinkdämpfe in Gebläseöfen 1107.
- Lenk, Bleistiftfixirpapier 1175.
- Lens (R.), Widerstand verdünnter Lösungen von Verbindungen des Kaliums, Natriums, Ammoniums und Wasserstoffs 141.
- Lepel (F. v.), Aenderung der Absorptionsspectren in verschiedenen Lösungsmitteln 180.
- Lerner (C.), Maischproceß 1159.
- Lermontoff (Julie), Synthese von Olefinen 367; Einwirkung von Basen auf ein Gemenge von Isobutylen und Trimethylcarbinoljodid 372 f.
- Lescoer (H.), Chlorirung von Bromäthylen 412.
- Lescoeur und Morelle, Inulin 925 f.
- Lefs (E.), Untersuchung der Wärmeleitung der Gesteine und Hölzer 77.
- Letny, Verhalten von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe beim Durchleiten der Dämpfe durch glühende Röhren 1172.
- Letschenoff, Kohlensäureabsorption im Blutserum 996 f.
- Letts (E. A.), Untersuchung von käuflichem Wismuth 394; Homologe des Dimethylthetins 688 f.; siehe Brown (C.); siehe Richardson (A.); siehe Collie (J. N.).
- Letts (E. A.), Nicol (W. J.) und Baker (J. E.), Verhalten von Dimethylthetinsbromid gegen Alkohol 684.

- Lettsom (W. G.), Rhabdophan 1228.  
 Lévy (A.), Ozonbestimmung in der Luft 1044.  
 Levy (M.), Ausdehnungsgesetz, allgemeines, von Gasen 68; Berechnung der beiden spezifischen Wärmen und der Massieu'schen Function eines Körpers 70; Entglasung 1261; siehe Fouqué (F.).  
 Lewin (L.), Verhalten von Schlippe'schem Salz im Thierkörper 1010.  
 Lewis (W. H. D.), Lobelin 957 f.; Lobeliasäure, Lobelacrin 958.  
 Lewis (W. J.), Krystallform des Quercits und Inosits 529; Inosit und Quercit 928; Dufrenoy'sit, Binnit, Jordanit 1210.  
 Liebermann (C.), Pitakall 599; Dioxyanthracen 609, 610; Constitution des Chinizarins 611; Dioxybenzophenon aus Pararosanilin und Rosanilin, Phenolfarbstoff 681; Farbstoffe der Vogelei 1018 f.  
 Liebermann (C.) und Böck (K.), Umwandlung des Anthracens in Anthraruffin (Dioxyanthrachinon), Derivate des letzteren 610; Anthracendisulfosäure, Dioxyanthracen 857 f.; Chrysinisulfosäure, Anthracenmonosulfosäure 858.  
 Liebermann (C.) und Burg (O.), Verwerthung von Braunkohlentheer 1171.  
 Liebermann (C.) und Hörmann (O.), Untersuchung der Amasia-Gelbbeeren 926 f.  
 Liebermann (C.) und Seidler (F.), Chrysoarobin 668 f.  
 Liebisch (Th.), analytisch-geometrische Behandlung der Krystallographie 1.  
 Liegel (F.), Feuerungssystem mit Schlitzgeneratoren 1168.  
 Lietsenmayer (O.), Absorption von Wasserstoff durch Kupfer 1040 f.  
 Liman (C.), Umwandlung von Kohlenoxydhämoglobin in Oxyhämoglobin 999 f.  
 Limpach (L.), siehe Conrad (M.); siehe Wislicenus (J.).  
 Limpricht (H.), Darstellung von Amidoverbindungen 829.  
 Limpricht (H.), Langfurth (A.) und Bafsmann (R.), Identität der Tribromsulfobenzolsäuren aus Tribrom-m-amidosulfobenzolsäure und aus symmetrischem Tribrombenzol 840 f.  
 Limpricht (H.) und Brunnemann, Darstellung und Untersuchung von m-Amobenzolsulfosäure 497 f.  
 Limpricht (H.) und Mahrenholz, Darstellung von m-Amobenzolsulfosäure 495 f.  
 Limpricht (H.) und Palis, Reduktion von p-Nitro-o-sulfotoluolsäure 502 f.  
 Lindbom (C.), über Golddoppelverbindungen 832.  
 Lindo (D.), Reactionen von Catechol und Morphin 873; Reduction, Salpetersäure-Brucinlösungen 913; Action auf Elaterin 958 f.; Reduktion des Traubenzuckers 1076; Reaction auf Opiumalkaloide 1083 f., auf Elaterin 1085.  
 Lindsay (W. L.), Chrysocephalus 668.  
 Lindström (G.), Analyse des Kalks, des Cleveits 1216; Analyse des Genomaltiths 1271, des Thaumats 1277.  
 Link (A.) und Mückel (R.), Eigenschaften der Blausäurereactionen 1111.  
 Linnemann (E.), Verhalten von Propylglycol in wässriger Lösung 1105.  
 Linossier, siehe Chapuis.  
 Lipp (A.), siehe Erlenmeyer.  
 Lippmann (E. O. v.), Trichloräthylsäure in einem Ethersaure 923.  
 Lippmann (E.) und Vortmann, Verbindung von Kobaltchlorid mit Nickel 461.  
 Lippmann (G.), Depolarisation der Metallelektroden durch Salzsäure 141.  
 Lismann (A.), Kupferguss, Flammbronzen 1109.  
 Lifsauer (A.), Bestimmung der Sättigungs- und Absorptionsfähigkeit der Bodenarten 1087 f.  
 Lissenko (K.), Keratin 1185.  
 List (C.), Darstellung magnetischer Magneteisen analoger Verbindungen von Eisenoxyd mit Nickel (Ferrite) 265 f.  
 Lister (J.), Gährung 1026.  
 Livache (A.), Petroleumsaure 1111.  
 Liveing (G. D.) und Dewar, Umkehrung der Spectralreihen der Metaldämpfe 183 f.  
 Liversidge, Garnierit 1270.  
 Livon (Ch.) und Bernard (J.), Verbreitung des dem thierischen Organismus

- nismus einwirkenden siccilysauren Natriums 1011.
- ockyer (J. N.), zusammengesetzte Natur der Elemente 7, 170 f.; spectralanalytische Sonnenbeobachtungen, Karte des Sonnenspectrums 185.
- odge (O. J.), Untersuchung der Wärmeleitungsfähigkeit von Krystallen und seltenen Substanzen 78.
- oew (O.), Oxydation durch Kupferoxyd-Ammoniak 286; Verhalten organischer Körper gegen Kupferoxyd-Ammoniak 327; Rubidium in der Pflanzenzelle 950 f.; siehe Nägeli (v.).
- öwig (Gehr.), Darstellung von Actalkalien und Thonerdepräparaten 1127.
- öwig (E.), Scheidung des Rübensaftes mit Thonerdehydrat 1151.
- öwig und Weidmann, Einwirkung von Kalilauge auf Aethyldisulfoxyd 687.
- ohmann (P.), Verhalten von  $\beta$ -Naphtonitril und Alkohol gegen Salzsäure 340 f.
- ome (L. de), Explosion eines Gemenges von Schießbaumwolle und Ammoniumnitrat unter höherem Druck 35.
- ommel (E.), Fluorescenz 161 f.; Theorie der Fluorescenz, der normalen und anomalen Dispersion 163.
- öng (H.), Untersuchung der Einwirkung von Kali auf Alkohol und Bromoform 412.
- öng (J. H.), Einwirkung von Wasserstoff auf glühende Holzkohlen 226, von Wasserdampf auf glühende Holzkohlen 1167.
- sanitseh (S. M.), Tetranitrodi-phenylharnstoff 354; Thiocarbanilid 355; Meteorsteine von Sokol-Banja 1318.
- schmidt (J.), Wärmegleichgewicht eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft 64.
- ssier (L.), Wasser der Rhone und Arve 1295.
- uguinine (W.), thermochemisches Verhalten einiger Substitutionsderivate der Essigsäure und der Benzoesäure 95, piniger Phenolderivate 96.
- we (A. J. G.), siehe Senier (A.).
- Loydl (F.), Aepfelsäure aus Fumarsäure 708.
- Lubawin, Darstellung von Chinolin 876.
- Luca (S. de), Lithium in den Wässern und den erdigen Zersetzungsproducten trachytischer Gesteine 1286.
- Lucius, magnesiumhaltiger Kalkspath 1220; siehe Meister.
- Ludwig (E.), Nachweis von Quecksilber in thierischen Substanzen 1090 f.; Labradoranalysen 1266.
- Luff (A. P.), siehe Wright (C. R. A.).
- Lunge (G.), Untersuchung der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke und arsenige Säure 220; Bestimmung der Salpeter- und salpetrigen Säure 1048; Bestimmung des Gehaltes an Monohydrat in concentrirten Schwefelsäuren 1120 f.; Controle der Verluste an schwefeliger Säure und Berechnung des verbrannten Schwefels beim Bleikammerproceß 1121; Nitrosendämpfe 1122; Lage der deutschen Sodaindustrie 1128; Zersetzung der aus Sodarückständen gewonnenen Schwefellauge mit Salzsäure 1131.
- Lupton (N. T.), Verbrennung des Sauerstoffs in Ammoniakgas 190.
- Lusage (G.), Nitrometer 1046.
- Lwow (M.), Polymerisation des Vinylbromids 414.
- Lyte (Maxwell), Behandlung silberhaltiger Erze 1112 f.
- Mabery (C.) und Hill (H.), Dimethylharnsäure und Derivate 368 f.; Constitution der Harnsäure 364.
- Mabery (C. F.) und Jackson (C. L.), p-Jodbenzylverbindungen 418 f.
- Macadam (S.), Lösungsvermögen der fetten Oele für Blei 1168 f.
- Macchall (J.), siehe Smith (E. J.).
- Mac Gregor, siehe Knott.
- Mackay (J.), Homburger Mineralquellen 1298.
- Macmillan (J. L.), Cultur der Chinapflanzen 873.
- Mactear (J.), Alkaliindustrie 1125 f.; Zerstörung der Cyanverbindungen bei der Sodaschmelze, Regeneration des Schwefels der Sodarückstände 1129 f.;

- Einwirkung überschüssiger Kohle auf Glaubersalz 1182 f.
- Märcker, Einwirkung von Diastase auf Stärke 1085.
- Märcker (M.), Fehling's Zuckerbestimmung 1076.
- Magatti (G.), Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Phenylsenöl 857.
- Magner, Verarbeitung von Pflanzens-faser 1178.
- Magnien (A.), siehe Saint-Pierre (C.).
- Mahrenholts, siehe Limpricht (H.).
- Maillot (E.), Einwirkung von Anilin auf Sebacylsäure 785.
- Main (P.), Formel der Harnsäure, Auf-fassung der Derivate 861.
- Makowsky, Krystallform der Rosol-säuren aus Corallin 597 f.
- Mallet (J. W.), Bildung von Stickstoff-Magnesium 241; Zusammensetzung des Guanajafits 1201, des Silaonits 1902; Meteoriten aus Augusta County 1821.
- Mallmann (Fr.), siehe Claus (A.).
- Man (F.), Nitroglycerinfabrikation 1138.
- Maquenne, Wärmediffusion der Blät-ter 940; siehe Millot (A.).
- Marcell (J.), Rohproducte der Theer-farbstoffe 1171.
- Marceet (W.), Respirationsproceß der Thiere 985.
- Margan, siehe Albright.
- Marignac, Krystallform der Salicyl-säure 768.
- Marignac (M. G.), Untersuchung der Erden des Gadolinit 260f; Entdeckung und Untersuchung der Ytterbinerde 261; Identität des Mosandrum von Smith mit Terblum 262.
- Markoe (G. F. H.), flüchtige Oele der Blätter von *Myrcia acris* 982 f.
- Marriot (W.), Befreiung des Leucht-gases von Schwefelwasserstoff 1165.
- Martens (A.), mikroskopische Unter-suchung des Eisens 1099.
- Martin, Untersuchung der Wurzelrin-ne des Timbobanmes 975 f.
- Martin (G.), Samen von *Ligustrum Ibois* 976; Zimmtöl 982.
- Martin (K.), Hemiëdrie des Diamanten 1199.
- Martindale (W.), Hyocynamin 918.
- Mascart, Brechungsindices einiger Gase und Dämpfe gegen Luft 165.
- Mascart (E.), Vermehrung der Dampf-bildung aus Flüssigkeiten 155.
- Mascassini (A.), siehe Parodi (G.).
- Massieu, Andehnungsgesetz von Gasen 69.
- Matsmoto (Kaeta Ukimeri), Ein-wirkung von Brom auf Veratrin 554; Derivate der methylierten Phe-nolsäuren 767 f.; siehe Thoma (F.).
- Matthews, siehe Armstrong.
- Matthey (F.), Zersetzung des Natrium-fats durch Chlornatrium 291.
- Matthiessen, Bestimmung der opti-schen Constanten des Gyps und des Glimmers 167.
- Matsurke (E.), Scheidung des Kupfer von Mangan 1061.
- Mauméné und Cail, Invertirung des Rohrzucker 1147 f.
- Mauméné (E.), Dicksäure 919.
- Mauméné (E. J.), Wasserabsorption vermögen der Hölzer 940; Dicksäure 712 f.
- Mayer (A.), Sauerstoffausscheidung aus Crassulaceen 941.
- Mayer (R.), Oxydation organischer Ver-bindungen 820.
- Maxwell (J. Clerk), Druckdiffusion innerhalb verdünnter Gase in Ab-hangigkeit von Temperaturgleichheiten 82.
- Massara (G.), Darstellung von Brom-cymol 402; Erkennung des Brom-cyans 810, 1071; siehe Paternò (R.).
- Mees (A.), leuchtende Flammen 938.
- Mège (H.), künstliche Butter 1167.
- Mehlis (Th.), siehe Weiske (R.).
- Meißner (F.), Abstrüfung des Schwefels 1188 f.
- Meister, Lucius und Brüning, Ein-stoffe aus Diasophenolen und Dicarbonsäuren des  $\beta$ -Naphthols 1182 f.
- Meldola (E.), Vorkommen heller Stofflinien im Sonnenspectrum 1169.
- Citronin 459; Darstellung von  $\beta$ -Naphthalid 474.
- Melikoff, siehe Werigo.
- Menke (A. E.), Darstellung von salpetrigsauren Salzen 222 f.
- Menschutkin (N.), Esterbildung aus primären, secundären und tertiären Alkoholen der Fettreihe 518; Acetylierung der Phenole 538.
- Merek und Weigelin, Alkalische Zersetzung von Schädlichkeitsmitteln 910.

- Isereker (M.), Schlempehefe 1186.  
Isorget, Gaseinsatz bei Pflanzen 944.  
Isring (v.), siehe Musculus.  
Isrill (N. F.), Siedepunkt und Hydratbildung des Brommethylen 411; Verhalten von Trimethylphenylammoniumjodid gegen Salzsäure 472.  
Isertens (K. H.), Doppelverbindungen des Pikramids 466.  
Isertens (O.), Säurecyamide 343 f.  
Isers (V.), siehe Diehl (Th.).  
Isers (V.) und Weith (W.), Bromierung von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe 368 f.  
Isenalf (W.), Härten von Stahl 1104.  
Isenier (St.), künstlicher Brochantit- und Melanochroit 1224; Entglasung 1261; Darstellung von Eisennickellegierungen (Tänit) 1315; Darstellung einer dem Eisen von Santa Catharina ähnlichen Brossie 1322.  
Isenier (St.) und Tiseandier (G.), magnetische Kugeln kosmischen Ursprunges in den Sedimenten heutiger Meere und Sedimentgesteinen 1314.  
Iseler (A.), Absorptionsspectrum von Alkaloiden 371.  
Iseler (O. und V.), Dampfdichtebestimmung 31.  
Iseler (E. v.) unvollkommene Verbrennung von Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemischen 20; über stickstoffhaltige Platinverbindungen 309 f.  
Iseler (F.), Darstellung regelmäßiger Krystalle 6.  
Iseler (G.), Darstellung von cyamido-kohlensauren Salzen 344.  
Iseler (J.), Dichtigkeiten der Gemische von Wasser mit Schwefelsäure, Alkohol und Essigsäure 27.  
Iseler (L.), Transpiration der Dämpfe, Unters. 44; Bedenken gegen das Atomgewicht 13,8 des Berylliums und die Atomwärme des Sauerstoffs 71.  
Iseler (O.), Zirkonswillinge 1214.  
Iseler (R.), Darstellung von Wasser-glas auf nassem Wege 1133; Tenniger Wasser 1303 f.  
Iseler (R.) und Rosieki (J.), Oxypropylbenzoesäure aus Caminsäure 304.  
Meyer (V.), Dampfdichtebestimmung 30 f.; Vorkommen von Furfural im Eisessig 321, 1185.  
Meyer (V.) und Zühlén (J.), Nitrosoverbindungen der Fettreihe 426 f.  
Michael (A.), siehe Gabriel (S.).  
Michael (A.) und Adair (A.), aromatische Sulfone 359.  
Michael (A.) und Norton (L. M.), Einwirkung von Chlorjod auf aromatische Amine 448 f.  
Michaelis (A.), siehe Coste (W. La.), siehe Götter (H.).  
Michie (C.), siehe Knott.  
Miller (O.), Isonitrophalsäure 790 f.  
Miller (W. v.), über Styrol 385; Oxydation von Valeriansäure aus Gährungs-amyalkohol 716 f.; Bildung einer Angelicasäure aus Isobutylamelsäure 717; Tropäoline als Indicatoren für die Alkalimetrie 1055; Apparat zur indirecten Bestimmung der Kohlensäure 1097.  
Millet (A.) und Maquenne, volumetrische Bestimmung der Arsensäure 1050.  
Mills (E. J.), allgemeine Aenderungen des Nullpunkts der Thermometer durch Erhöhung der Temperatur und des Drucks, Bestimmung fester Temperaturnullpunkte 67.  
Mills (E. J.) und Wilson (D.), Einwirkung von Wolframsäure, Kieselsäure und Titansäure auf kohlensaures Kalium bei hohen Temperaturen 192.  
Miquel (P.), Organismen in der Luft 1026 f.; Gährung sterilen Weinmostes an freier Luft 1027; organisirtes Harnferment in der Luft 1035.  
Mitscherlich (A.), Verbrennungspunkt von Gasen 115.  
Mitscherlich (E.), Fäulnis 1026.  
Mittenswey (O.), siehe Schmitt (R.).  
Mixer (W. G.), über Amylidenamin-silbernitrat 438.  
Moddermann (Tj.), specifisches Volum und chemische Structur 29.  
Möckel (R.), siehe Link (A.).  
Möhlau (R.), siehe Schmitt (R.).  
Möller (H.), siehe Drechsel (E.).  
Mohr (Fr.), Anziehungskraft oder Gravitation 23; Stoff zu den Urmaßen und Urgewichten 1095.

- Moissan (H.), Darstellung und Eigenschaften zweier allotropischer Modificationen des Magneteisens 264 f.
- Moitessier und Engel (R.), Dissociation des Chloralhydrates 118.
- Mols (F.), Colchicin 918.
- Monier (E.), Darstellung durchsichtiger Kieselsäure, die mit dem Hydrophan übereinstimmt 227.
- Monnet (P.), Reverdin (F.) und Nöbling (E.), Untersuchung der Anwendbarkeit der Farbstoffe aus methylierten Anilinen und Toluidinen, Darstellung der methylierten Aniline und Toluidine 469 f.; Methylaniligrün und Hofmannviolett 1181 f.
- Montgolfier (J. de), Einwirkung von Natrium auf Chlorwasserstoff-Terpenöl 390; Camphinsäure 647 f.; Oxycamphinsäure, Phoronsäure, Camphoronsäure, Camphersäureanhydrid, Einwirkung von Chlorsink auf Campher 648 f.; Laurol, Campholsäure 649 f.; Bromderivate des Camphers, Isomerieverhältnisse der Borneole und Campher 650.
- Montonari (G.), siehe Riatti (V.).
- Moore (G. E.), Hetairit 1217.
- Morawski (Th.), Citramalsäure 721 f.; Analyse des Freieslebenits und Dia-phorits 1209.
- Marowski (Th.) und Stingel (J.), über die bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium entstehenden Manganverbindungen 276 f.; volumetrische Bestimmung des Mangans 1061; Braunsteinbestimmung 1062.
- Morel, siehe Herran.
- Morel und Plieque, Selen- und Tellurultramarin 1178.
- Morel (J.), Coniferenharze 983.
- Morelle, siehe Lescoeur.
- Morfit (C.), Conservirung von Nahrungsmitteln 1144.
- Morges (F.), thermische Beobachtungen bezüglich der Chromsäure und deren Salzen 98; elektrolytische Untersuchung der Chromverbindungen 151 f.
- Morin (H.), Saccharose 918 f.; Verhalten des Rohrzuckers bei 100° 1147.
- Morley (H. F.), Versuche an Grove's Gasbatterie 140; siehe Claisen (L.).
- Morse (H. N.), Reduction von o- und p-Nitrophenol 560 f.
- Morse (H. N.) und Bensen (Fred), Bromirung von p-Aethylnol 422.
- Moser (J.), Bestimmung geringer Dampfspannungen, von Salzlösungen 56, 57, siehe Claus (A.).
- Moser (K.), Pelagosit 1231.
- Moss (E. L.), arctisches Seewasser und Eis 27.
- Mratschkowsky, Gehalt des Serum der Grasfräse an Dinatriumphosphat 998.
- Muck, Pandernit 1220.
- Mühlhäuser (O.), siehe Hell (C.).
- Müller (A.) und Fischer (F.), schädlichmachung städtischer Abwässer 1116.
- Müller (A.) und Jakobs, Türkischrothmordant 1193.
- Müller (C. G.), Bessmerproceß 1100.
- Müller (F. C. G.), signalisirendes und selbstregistrirendes Gefäßbarometer 1095.
- Müller (F. v.) und Rummel (L.), koloide aus *Alstonia constricta* 999.
- Alstonin 969.
- Müller (H. W.), siehe Rue (Wasserdale).
- Müller (P.), Fermente, die das Verderben von Bier bedingen 1085; Gärung der Bierwürze 1167 f.
- Müller-Erbsach (W.), Entzinkung von an Chlorkalcium gebundenem Zink durch Aetznatron 15.
- Muenke (R.), Bürettenträger, Klempner-Gebälleslampen 1096.
- Münter (F.), Verdampfungsversuche mit Kohlensorten 1168.
- Müntz (A.), Synanthrose im Roggen-samen 946 f.; Gährung in Pflanzen 1016 f.; siehe Schlössing (Th.).
- Muir (M. P.), Wisnuthverbindungen 998 f.; volumetrische Bestimmung des Wisnuths 1068.
- Muir (M. P.) und Sigiura (S.), essigsaures Oel von *Salvia officinalis* 216.
- Muir (P.), Schwefelbromide 216.
- Muirhead und Clark (Latimer), Elektromotorische Kräfte aus Normalenlementen empfohlener Elemente 184.
- Mulder (E.), Cyanosignarolide und Malonsäurederivate 252 f.
- Mulder (E.) und Bremer (G. J.), Einwirkung von Unterchlorsäureanhydrid auf Aethylen 371.
- Munier (J.), siehe Hecht (O.).

Iunk (J.), Bildung von Harnstoff aus Salmiak im thierischen Organismus 993; Sulfocyanwasserstoffsäure im Harn 1001; Bestimmung des Rhodanatriums im Speichel 1001 f.

Iuseulus und Gruber, Einwirkung von Diastase oder verdünnter Schwefelsäure auf Stärke 924 f.

Iuseulus und Mering (v.), Stärke und Glycogen 994.

Iusso (G.), Sulfate und Sulfocyanide in der Milch 1145.

Iuter, Nachweis fetter Oele im Copalvabalsam 1087.

Iutschler (L.), Analyse der Meerrettigwurzel 964 f.

Iaccari (A.) und Bellati (M.), Einfluß der Temperatur und Zusammensetzung auf die thermoelektrischen Eigenschaften einiger Legirungen 186.

Igeli (v.), Zusammensetzung der Hefe 1027 f.

Igeli (C. v.) und Löw (O.), Zusammensetzung der Hefe 1158.

Igeli (N.), Diacet- $\alpha$ -Homoprotocatechinsäure 787 f.; siehe Tiemann (F.).

Ires (G.), arctisches Seewasser und Eis 27.

Irr (F.), Verhalten der Electricität in verdünnten Gasen 155 f.

Irtel, Einwirkung von Invertin und Speichelferment auf Stärke 1084;

erschlagende Wetter 1168.

Iumann (Alex.), zwei Verfahren zur Dampfspannungsbestimmung 39, 40; Dampfspannung des Anthrachinons, des Toluols, des Nitrobenzols, des Aethylbenzols und des Naphtalins 10; Dissociation der Untersalpetersäure 120.

Iumann (O.), selbstthätiger Thermoregulator 1095.

Iwratil (A.), Gewinnung von Schwefel und Schwefelkohlenstoff in Swastice 1118.

Iesen (F.), Geißler's Quicksilberluftpumpe 1095.

Igri (A. und G. de), Quelle zu Cologgio 1311 f.

Nencki (M.), Verhalten des kohlensauren und schwefelsauren Guanidins 342; Darstellung von Guanidinkohlensäureäther und Guanolin 850; Identität der Carbaminsulfocessigsäure mit Carbaminthioglycolsäure 860; Darstellung von Milchsäuretrichloräthylidenäther 697; Einwirkung von Kali auf Eiweiße 934; Oxydation des Acetophenons im Thierkörper 992.

Nencki (M.) und Schaffer (F.), Einwirkung von Rhodanammonium auf Chloralhydrat 618.

Nencki (M.) und Sieber (N.), Verhalten von Glycocoll und Guanidincarbonat in wässriger Lösung 847.

Nefler (C.), Kelterung des Rothweins, Cementfässer zum Gähren des Mostes 1162.

Nefler (J.), fremde Farbstoffe im Rothwein 1162.

Neubauer (C.), Verkehr mit Nahrungsmitteln, Weinbehandlung 1161.

Neubauer (C.) und Bergmann (E.), Nachweis von Glycerin im Wein 1090.

Nevolé (M.) und Tscherniak (J.), Darstellung von Aethylencyanür 841 f.

Newlands (J. A. R.), Atomgewichte der Elemente 8.

Nicol (W. J.), siehe Letts (E. A.).

Niedringhaus (G. und F.), Emailiren von Eisenblechwaaren 1105.

Nienhaus und Rosenstiehl, Gewinnung von Nitroalizarin 1191.

Nietski (R.), Anilinschwarz 467 f.; Chinon und Hydrochinon, Nitroderivate des Hydrochinons 568 f.; Hydrotoluchinon 576 f.; Darstellung von Chinon und Toluchinon 661 f.

Nikolsky (W.), siehe Saytseff (A.).

Nilson (L. F.), Plautojodonitrite 812f.

Nilson (L. F.) und Pettersson (O.), Bestimmung der specifischen Wärme des Berylliums mit dem Bunsen'schen Escalorimeter 70, 71; Darstellung und Valenz des Berylliums 241.

Nobbe (F.) und Hänlein (H.), Vegetation der Pflanzen 945.

Nölting (E.), siehe Monnet (P.).

Nölting und Boasson, aromatische Amine 474 f.

Nölting (E.) und Reverdin (F.), Darstellung von Monomethyl-o-toluidin



- 475; Violetbildung aus Dimethyl- und Methylanilin 1181.
- Nogues (A. F.), Atomgewichte und Atomvolumen von Elementen 8.
- Nood (O. N.), Bestimmung der Lichtintensität verschiedener farbiger Flächen 159.
- Nordenskiöld (A. E.), Analyse des Jacobsits, Cleveit 1216 f.; Ytrogummit 1217; Hydrocerussit 1222; Ekdemit 1235 f.; Ganomalith 1270 f.; Hyalokit 1272; Atopit 1275; Thaumazit 1277.
- Norton (L. M.), siehe Michael (A.).
- Norton (L. M.) und Elliot (J. F.), Einwirkung von Schwefelammonium auf Pikramid 465.
- Norton (T.) und Tscherniak (J.), Darstellung von Aethoxyacetonitril 341.
- Norton (T. H.) und Tscherniak (J.), Monochloräthylacetamid 678; Glycolid 686 f.
- Nowak und Benda, Morin- und Cochinergewinnung 1194.
- Obach (E.), Einwirkung von gelöstem Schwefel auf Quecksilber und Kupfer 1045.
- Odermatt (W.), Bildung von Phenol und Indol bei der Fäulnis von Eiwasskörpern 1080 f.
- Ogier (J.), Bildungswärme des Phosphorwasserstoffs und Arsenwasserstoffs 98; Darstellung der Oxydationsstufen des Jods 216 f.
- Ogliastro (A.), Teucrin 977; Phenylsimmsäure 820 f.
- Oppenheim, siehe Precht (H.).
- Orth (A.), Absorptionskraft des Bodens 1141.
- O'Shea (L. T.), siehe Carnelly (Th.).
- Otto (R.), siehe Beckurts (H.); siehe Pauly (C.).
- Otto (R.) und Knoll (A.), Sulfobenzid-sulfosäure 861.
- Ost (H.), Löslichkeit der drei Oxybenzoesäuren und der Benzoesäure in Wasser 757 f.; Oxytrimesinsäure 804.
- Ostwald (W.), volum-chemische und optisch-chemische Studien 27.
- Owens (Frl. B. E.), spezifisches Gewicht des Quecksilberjodids und einiger Doppelsalze 25.
- Paalsow, Sauerstoffspectrum 175.
- Pabst, siehe Girard.
- Paesi (Charles), Gerben von Hämatin mit Eisenchlorid und Kochsalz 1173.
- Pagliani (S.), Bildung von Alkoholen bei der Darstellung von Aldehyden 518; Einwirkung von schwefliger Säure auf Alkohole der Fettreihe 518, 537.
- Paikull (S. R.), Pikrotopheon 1239; Serpentinanalyse 1248; Eukrait 1272.
- Palis, siehe Limpricht (H.).
- Palmer (A. W.), siehe Richards (E.).
- Panbianco (R.), kristallographische Untersuchung des Tribenzylamins und einiger Derivate 476 f.; Dimorphismus des Paracetolluins 678 f.
- Papasogli (G.), Erkennung des Leukals 1065.
- Paquelin und Joly, Uebertritt von Hypophosphiten und Pyrophosphaten in den Harn 1009 f.
- Parkes (H.), Nickelgewinnung aus Garnierit 1106.
- Parnell (W.), Darstellung von Natron aus Soda 1128.
- Parodi (G.) und Mascassini (A.), elektrolytische Bestimmung von Eisen und Antimon 1067.
- Parsons (H. R.), Oxydations- und Reduktionstabellen 192.
- Pasteur (L.), Gährung 1015 f.
- Paternò (E.), Darstellung von Kohlenoxychlorid 228 f.; Identität des Cumols mit Isopropylbenzol 230; Darstellung von Chlorkohlenoxyd (Chlorkohlensäureäther) 673 f.; p-Tolylbenzoesäure 804; Uminsäure aus Zeora sordida und florida, Carbonaminsäure aus Umea barbat 880; Usnetinsäure und Dicarbonaminsäure 881; cymolsulfocyanurisches Natrium 856.

- Paternò (E.) und Casoneri (F.),** Vergleich von natürlichem Thymol mit Thymol aus Campher 567.
- Paternò (E.) und Massera (G.),** Darstellung von Benzylkresol 591; Cumophenolcarbonsäure (Oxyeuminsäure) 806 f.
- Paternò (E.) und Spica (P.),** Cuminalkohol in Cymol 584; Constitution des Betulins 955 f.
- Patterson,** siehe Wright.
- Paul (B. H.),** Trennung von Cinchonidin und Chinin 1083.
- Paul (B. H.) und Kingzett (C. T.),** Basen aus Aconitum 904 f.; Werthbestimmung von Catechu und Mimosenrinde 1086.
- Paul (C. M.),** Ofener Bittersalzwasser 1804.
- Pauly (C.) und Otto (R.),** Einwirkung von Kalilauge auf Aethyldisulfoxyd 887; aromatische Disulfoxyde 860 f.
- Pavy (F. W.),** Zuckerbestimmung im Blute 1093.
- Pawlow (D.),** Darstellung und Untersuchung eines Hexylens aus Dimethylisopropylcarbinol 876; Identität des Pinakons aus Aceton mit Tetramethyläthylenglycol 527, 536.
- Pachiney (A. R.),** Zerstörung des Cyans bei der Sodaschmelze 1139; Entwässerung des krystallisirten Natriumsulfats 1182.
- Pedersen (Rasmus),** Gährung der Bierwürze 1157.
- Péliget,** Glucosebaryt 921.
- Pellagri,** Reaction auf Morphin und Codein 1086.
- Pellet (H.),** Invertirung der Saccharose 919 f.; Saft der Blätter der Runkelrübe 963; Bereitung der Fehling'schen Lösung 1078; Dynamit und Schießbaumwolle 1188; Salze des Bodens 1148 f.; Einwirkung verschiedener Substanzen auf den krystallisirbaren Zucker 1147.
- Pelletier und Caventou,** Cevadinsäure 906.
- Belouse,** Bildung von Essigsäureäthyläther aus Kohlensäure, Kaliumacetat und Alkohol 517; Rotation des Borneols 646.
- Peneau (Th.),** Säure des Weins 1161.
- Penfield (S. L.),** Analyse des Eosphorits, des Triplöidits, des Dickinsonits 1288.
- Perey (J.),** Uebersiehung von Eisen mit einer Oxyduloxyschicht 1110.
- Pereyra (G.),** Einwirkung fetterreichen Speisewassers auf die Kesselwände 1116.
- Perger (H. v.),** Einwirkung von Ammoniak auf Alizarin 658 f.; Verhalten von Anthrachinondisulfosäuren gegen Aetzkali 660 f.
- Perkin (W. H.),** Anthrapurpuramid (Amidoalizarin) 669 f.; Isoanthraflavinsäure 670; Derivate des Anisols 582; Verhalten von Anthrapurparin gegen Ammoniak 611.
- Perotti (P.),** über Vereinigung der Bestandtheile explosiver Gasgemische ohne Explosion 20.
- Perry (J.),** siehe Ayrton (W. E.).
- Personne und Guillochin,** Verhalten des Chinins im Organismus 881.
- Persoz (J.),** Einwirkung von salzsauerm Anilin auf Glycerin 525.
- Peters (K. F.),** Erbsenstein 1221.
- Petit (A.),** Coniin 898.
- Petrieff,** Identität der Dioxymalonsäure aus Dibrommalonsäure mit Mesoxalsäure 701 f.; Identität von Oxymalonsäure mit Tartronsäure, Entstehung von Glyoxylsäure beim Erhitzen von dibromessigsaurem Silber mit Wasser, Darstellung von Tartronsäure aus Dibromessigsäure 702 f.
- Pettersson (O.),** siehe Nilson (L. F.).
- Pfaff,** Sheabutter als Ersatz des Palmöls 1169.
- Pfaff (S.),** Kalksteine und Dolomite 1289 f.
- Pfaundler (L.),** Berechnung der Verbreitung der Spectrallinien 169.
- Pfeiffer (E.),** Nichtgiftigkeit der Oxalsäure 1009.
- Philippart,** Oxydationsverlauf in Convertern 1101.
- Phillips,** Berechnung der beiden specifischen Wärmen und der Massieu'schen Function eines Körpers 70.

- Philipps (S. E.), Platinammoniumverbindungen 809.
- Phipson (T. L.), Verhalten von Chlorkalk zu Schwefelwasserstoff 115; Melilotol 797 f.; Fragarianin 971.
- Picard (J.), Cantharsäure 834 f.
- Picard (P.), Harnstoffmenge in verschiedenen Organen 994 f.; Globulin der Milch 995.
- Pichard, Alkalinität der Magnesiumcarbonate oder Silicate 241.
- Pickering (S.), Schmelzpunkt des salpetersauren Ammoniums 221; Einwirkung der Schwefelsäure auf Kupfer 286 f.
- Pictet (R.), Verflüssigung von Sauerstoff und Wasserstoff, Erstarrung von Wasserstoff, Theorie der Zustandsänderungen der Körper, Apparate zu Verdichtungsversuchen 41, 42.
- Pile (W. H.), dialysiertes Eisen 263.
- Pillits (W.), neue Mostwage 1090.
- Pilze (Th.), künstliche Knochenkohle 1117; Darstellung saurer Phosphate aus basischem Calciumphosphat 1124.
- Pinner (A.) und Klein (Fr.), Darstellung von Imidoäthern 328; Nitrile 336 f.; Reactionen von Blausäure 339 f.; Butylchloralcyanhydrat 617 f.
- Piper (W. G.), Ammoniakgehalt des künftlichen basischen Wismuthnitrats 294.
- Pisani (E.), Hyperethenanalyse 1249, Labradoranalyse 1266.
- Pisani (F.), Bestimmung der Dichte von Mineralen 24; Lettsomit, Woodwardit, Enysit 1226.
- Plaminek (B.), Quarzporphyr- und Glimmerpikrophyanalyse 1285 f.
- Planta-Reichenau (A. v.), Granbündtner Mineralquellen 1306 f.
- Plantrou (A.), Carbonisiren mit Natronwasserglas 1173.
- Plettner, spec. Gewicht der Gase 30.
- Plicque, siehe Morel.
- Plohn, Analyse der Meteorsteine von Grosnaja 1820.
- Pobilitzin, siehe Wockloff.
- Poebl (A.), Eserin und Calabarin 897.
- Pohl (J. J.), Erkennung echter Türkise 1280.
- Poincaré (L.), Giftigkeit des Schwefelkohlenstoffs 1009.
- Pollacci (E.), Nachweis der sechsten Eigenschaft organischer Verbindungen 819; Nachweisen der Tinktur 947 f.; Erkennung des Reduktionsvermögens organischer Körper 1001.
- Poloni (G.), permanenter Magnetismus des Stahls bei verschiedenen Temperaturen 157.
- Ponci (L.), Element mit Kieselsteinen 184.
- Ponomareff (J.), Allantoinsäure, Allantonsäure, Allantoxinsäure, Allantoxalidin 362 f.; Hydroxallantoxalidin, Allantoxinsäure, Allantoin 363.
- Pott (R.), Bohrtütlung des Harns 985.
- Power (F. B.), Emetinreaction 100.
- Prätorius (H.), siehe Stüdel (W.).
- Precht (H.), Einwirkung von moniak auf Acetessigsäure 706 f.
- Precht (H.) und Oppenheim, vate des Acetessigsäure, Dehydratation 707.
- Preis (K.), Analyse des Pflanzens 1208.
- Prendel (R.), Meteorstein von Lovka 1319.
- Prescott (A. B.), Chininbestimmung 881; Calciumoxalat im Harn 1001.
- Preston (S. T.), Gewinnung metallischer Arbeit durch Diffusion von Gasen 64.
- Preusse (C.), über das Vorkommen von Brennstoffen in Pflanzenreiche 953; Verhalten von Protocatechusäure bei der Färbung mit Pancreas 991 f.; o-, p- und Kresolsulfosäure im Pflanzens 1001.
- Preusse (C.) und Tiemann (F.), Verhalten von m-Diamidobenzol mit salpetrige Säure 1047.
- Proctor (B. S.), türkisches Eisen 872.
- Prud'Hemme, Alkalinitäten aus Nitroalkalin 1193.
- Prunier (L.), Quercit 538 f.
- Pulvermacher, Element mit Flüssigkeit 184, 185.
- Purgotti (R.), Nachweis des Kupfers 1065 f.
- Puschel (C.), aktinische Wismuth 65.

- Bay (M. du), directe Darstellung des Eisens aus den Erzen 1098.
- Batrefages, Zerlegung von Kohlenäsure durch eine rothe Meeresalge im Lichte 1018; Ferment des Schlangengiftes 1037.
- Baglio (J. v.), Befreiung des Leuchtgases von Schwefelkohlenstoff 1165.
- Radloff (A.), siehe Reuter (A.).
- Raffelt (R.), Vorkommen von Aluminium 1224.
- Rakowsky, Diacetylhydrochinon 563; Diäthylhydrochinon 564.
- Rammelsberg (C.), phosphorsaures Lithium 1057; Bestimmung des Lithiums als Phosphat, Analysen von Lithionglimmer 1245 f.; Petalitanalyse 1258 f.; Gemenge von Pollux und Petalit 1255.
- Ramsay (W.), Picolinderivate 488 f.
- Ramsay (W.) und Dobbie (J. J.), Oxydation von Chinin 877 f.
- Rand Capron (J.), Spectralbilder von Gasen und Metallen 169.
- Rasch (F. M.), Dampfspannungen und Gefrierpunkte von Salzlösungen 55.
- Rath (A.), Fundort und Analyse von Hesseit 1208.
- Rath (G. vom), Kupferstufe vom Oberen See, Silberplatte von Kongsberg 1201; Binnit 1210; Krystallform von Quarz 1213; Pandermit, Pseudomorphose von Quarz nach, Kalkspath 1220; Cyanit 1286; Granatkrystalle von Pfisch 1259; augitartige Schlacke 1250; Anorthite von Monzoni 1267; Perowskit 1274.
- Rathke (B.), über Thiodicyandiamin 845 f.; über eine neue kupferhaltige Base aus Thiodicyandiamin 357; Darstellung und Untersuchung von phenylthiocarbaminsaurem Kalium 359.
- Rauff (H.), Analysen von Mineralien der Nephelengruppe 1240 f.
- Raulin, Wärmeregulator für Trockenapparate 1095.
- Raumer (E. v.), fränkische Liasgesteine 1291 f.
- Readwin (T. A.), spontane Formänderung von Cadmium 284.
- Reboul, Chlorirung von Bromäthylen 412.
- Reboul (E.), isomere Propylderivate 872.
- Rechenberg (v.), Einwirkung von Jod auf Guanidincarbonat und auf Nitrosoguanidin 849.
- Redtenbacher, Cholesteinsäure, Choleldansäure 1005.
- Redwood, giftige Wirkung der Eibenbaumblätter 978.
- Redwood (T.), Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette 1092.
- Regnaud (J.), Säule aus festem und flüssigem Gallium 185.
- Regnault, Bestimmungen der Wasserdampfspannungen bei verschiedenen Temperaturen 89; Bestimmung von Siedetemperaturen 119.
- Reichardt (E.), Bestimmung von Chloroform im Harn 1093.
- Reichenbach, Pitakall 599.
- Reimer (C. L.), Alkoholsäuren aus Salicylsäure und p-Oxybenzoesäure 786 f.; Einwirkung von Chloroform auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxyisophtalsäure 802 f.
- Reinecke, Werthbestimmung der Knochenkohle 1152.
- Reinhard (G.), Verhalten des Aethylenalkohols gegen Sulfurylchlorid 522; Mono- und Dichlorresorcin 556 f.; Sulfuryloxychlorid gegen Dichlorresorcin 557 f.; Trichlorresorcin 558; Verhalten desselben 559.
- Reischauer (C.), U-förmiges Rohr zum Trocknen von Gasen 1096.
- Reisig (W.), Seife als Anstrich 1195 f.
- Reitter (F.), Wassermenge der Donau 1294.
- Remsen (Ira), Entzündung der mit Knallgas gefüllten Seifenblasen 190; Oxydation der Xylolsulfamide 851 f.; Einwirkung von Kalihydrat auf Sulfoxybenzoesäure 763 f.; siehe Morse (H. N.); siehe Iles (M. W.).
- Remsen (J.) und Iles (M. W.), Oxydation der Xylolsulfamide 851 f.
- Rentice (E. C.), Conservirung von Schießbaumwolle 1188.

- Renqvist, Malakolithanalyse 1949.  
 Résimont, Einfluß des Siliciums auf die Eigenschaften des Stahls 1101.  
 Retslaff (A.), Bauxit von Mühlbach 1189.  
 Reuleaux, Celluloid 1175.  
 Reuter (A.), Constitution des Durools 888; Pseudocumenol 588 f.  
 Reuter (A.) und Radloff (A.), Pseudocumensulfosäure und Derivate 855 f.  
 Reverdin (F.), siehe Nölting, siehe Monnet (P.).  
 Reynolds (J. E.), Bestimmung des Harnstoffs nach Häfner 1079.  
 Reynolds (R.) und Bothamlay (C. H.), Untersuchung des dialysierten Eisenoxydhydrats 268.  
 Riatti (V.) und Montanari (G.), Elektromose und ein neues elektromotisches Element 185.  
 Ricciardi (L.), Analyse von Tabak 964.  
 Rice, Alkaloide 874.  
 Richards (E.) und Palmer (A. W.), Gerbsäurebestimmung nach Gerland 1080 f.  
 Richardson (A.) und Letts (E. A.), Oxydation der Dimethylthetinverbindungen 684.  
 Richardson (Benjamin W.), Darstellung und Anwendung des Natriumäthylats 520.  
 Riche (A.), Zusammensetzung des basisch-salpetersauren Wismuths 294; elektrolytische Bestimmung von Mangan, Zink, Kupfer und Nickel 1062.  
 Richet (Ch.), Magensaftsäure 995; saure Milchgährung 1081.  
 Riecke (E.), elektromotorische Kraft des Grove'schen Elementes 183.  
 Riefs (E. R.), Eklogit 1284.  
 Righi (A.), Nichteintreten der Concentration einer Eisensalzlösung am Pole eines Magnets 158.  
 Riley (E.), Bestimmung des Phosphors im Eisen und Stahl 1049; Bestimmung des Mangans im Spiegelisen 1061.  
 Rilliet (A.), siehe Ador (E.).  
 Rilliet (A.) und Ador (E.), Xyllylketon 682.  
 Rink (H. J.), Veränderung im Widerstande des Quecksilbers durch die Temperatur 141.  
 Rissler (J.), Darstellung und Eigenschaften von Manganiten 274.  
 Rissmüller und Wiesinger, Trennung von Thier- und Pflanzenfaser 1175.  
 Ritter, Arsen im Stärkesucker 1148.  
 Ritter (A.), Temperaturfläche der fochten Luft, der Kohlensäure und des Wassers 68.  
 Ritthausen (H.), Analyse der Hime 961; Unters. von Roggensamen, Kleberpräparate 962; Analyse der Wachholderbeeren 965; Zusammensetzung des Gersteneiweißes 1036; Einwirkung der Phosphorsäure auf kohlensaures Calcium und Mergel 1142.  
 Ritthausen (H.) und Settegast (H.), Stickstoffbestimmung in pflanzlichen Eiweißkörpern 1092.  
 Roberts (W.), Schmelzbarkeit von Silber-Kupferlegierungen 303; Dichte von Gold-Kupferlegierungen 304.  
 Robbins (A.), Analyse von Paragonythee 964.  
 Rodewald (H.) und Tollens (R.), Fehling's Zuckerbestimmung 1076.  
 Röhre (R.), Reduktion von Salpetersäure Brucinlösungen 911 f.  
 Römer (H.), siehe Schunck (E.).  
 Röntgen (W. C.), Erzeugung von Wärmelichtungsfiguren auf Krystallflächen; Aneroidbarometer mit Spiegelablesung 1095.  
 Rössing (B.), Zunderers 1210.  
 Rössig (G.), Verbreitung der Cincloarten in Südamerika 878.  
 Rössler (C.), Nachweis des Berylliums 1059.  
 Rössler (W.), siehe Gerichten (E.).  
 Romeny (J.), Darstellung von Methylmethylenamin 437.  
 Roussille (O.), Reifen der Oliven 948.  
 Roscoe (H. E.), spec. Gewicht der Dämpfe der Chloride des Thalliums und Bleis 38; metallisches Nibium 299 f.  
 Rosenius (O.), Anthophyllitanalyse 1249.  
 Rosenstiehl (A.), Krappfarbstoffe, Anthraflavon und Anthraxanthinone 657 f.; Garancin und Pseudopurpur 1192 f.; siehe Nienhaus.  
 Rosetti (F.), directe Messung von Flammentemperaturen 115.

- usicki (J.), siehe Meyer (R.).
- oss (W. A.), Löthrohranalyse der Zeolithhe 1040; L throhrblasebalg 1096; L throhrreaction der Zeolithhe 1256.
- oster (G.), Darmsteine von Pferden 1608.
- oswag und Geary, Reinigung und Entsilberung des Werkbleies 1111 f.
- other (R.), Anwendung der Dialyse zur Concentration verdünnter Lösungen 63.
- ouville (P. de), Bittersals 1224.
- osanyay (M.), optische Werthbestimmung der käuflichen Chinabasen 873.
- udneff (W.), Einwirkung von Jod auf Diphenylthioharnstoff, auf  thylthiocarbaminsaures Aethylamin und auf Diäthylthioharnstoff 856; Trimethylcarbinamin, Bildung vom Dimethyläthylcarbinamin 442.
- udolph (Ch.), Darstellung eines Djodanilins 464 f.
- ue (Warren de la) und M ller (H. W.), Entladungen von Elektrizität in verd nnnten Gasen 156.
-  dorff, Erstarrungspunkt der reinen Essigsäure 84.
-  gheimer, siehe Ladenburg (A.).
- ummel (L.), siehe M ller (F. v.).
- ump (Ch.), Darstellung von Benz s ure aus Benz sharn 1187; siehe Jannasch (P.).
- ussel (H. C.), Modification des gewöhnlichen Elementes mit saurem chromsaurem Kalium 183.
- abanin (A.) und Laskowsky (N.), Reaction auf Citronensäure 1080.
- abine (R.), Leitungswiderstand des krystallinischen Selen 145 f.; Impulsionserscheinungen elektrolytischer Flüssigkeiten in Contact mit Quecksilberoberflächen 154, 155.
- achs (Th.), Curarin 915 f.
- achtieben (R.), Triisobutylamin 441 f.; siehe Schmidt (E.).
- adebeck (A.), Krystallsystem des Methenyl- -phenyldiamins 471; Krystallform und optische Eigenschaften der Salicylsäure 768; Holodrie des Diamanten 1200; Krystallotektonik des Silbers 1201; Markasit 1205; Zinkblende 1206; Verwachsungen von Fahlers und Kupferkies 1210; Titan-eisen 1211.
- Saint-Gilles (P an de), siehe Berthelot.
- Saint-Pierre (C.) und Magnien (L.), Reifen der Trauben 947.
- Saint-Venant (de), Einwände gegen Levy's allgemeines Ausdehnungsgesetz von Gasen 69.
- Saytzeff (P.), siehe Saytzeff (A.).
- Salet (G.), Dichte des Schwefelammoniumdampfes 122.
- Salkowski (E.), Verhalten des Salmiaks im thierischen Organismus 993f.; Pankreasverdauung 994; Allantoin im Hundeharn 1001.
- Salomon (G.), Verbreitung und Entstehung von Hypoxanthin und Milchsäure im thierischen Organismus 993.
- Salter (Th. W.), Thalliumfarben 391.
- Salter (W.), Thalliumfarben 1195.
- Salzer (F.), Andesit 1287 f.
- Salzer (Th.), Untersuchung der Unterphosphorsäure und deren Salze 224 f.
- Salzmann (M.) und Wichelhaus (H.), Verwerthung von Braunkohlentheer 1171.
- Sandberger (F.), Einschlüsse in Quarzkrystallen 1212; Vorkommen der die Gangminerale zusammensetzenden Elemente in den Mineralien der Schichtgesteine 1281; Dolerit und Basalt 1288 f.; Sch nbornquelle bei Kissingen 1297.
- Santos (J. R.), Verhalten des arsenigsauren Silbers gegen Essigsäure und Ammoniak 307 f.; Löslichkeit von arsenigsaurem Silber 1069; Verwitterungsrinde des Allanits 1288; Meteor-eisen aus Augusta County 1821.
- Sauer (E.), siehe Städel (W.).
- Saunders (W.), Canthariden 1018.
- Sauval (P. A.), siehe Jaques (B.).
- Savalle (J. D.), siehe Bachet (J. M.).
- Savigny (E.) und Collineau (A.), Caulin 1195.
- Saytzeff (A.), Bildung von Methylpropylcarbinol statt Diäthylcarbinol bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf

- das Amylen des Diäthylcarbinols 874; Isomerie von Diäthylcarbinoljodür mit jedwasserstoffsäurem Amylen 728 f.
- Saytzeff (P. und A.), über Diallylpropylcarbinol 580; über Dipropylallylcarbinol 581.
- Saytzeff (A.), Nikolsky (W.) und Saytzeff (P.), Darstellung von 8 neuen Kohlenwasserstoffen 880.
- Saytzeff (A.) und Schirokoff, Darstellung von Diäthylallylcarbinol 526.
- Scacchi (A.), Bleivitriol 1223.
- Schabus, Krystallform von Salzen der synthetischen Propionsäure 692.
- Schaffer (F.), Verhalten von Phenol im Thierkörper 991; siehe Nenoki (M.).
- Scharff (F.), Wachsthum der Quarzkrystalle 1214; Albite und Flußspath vom Rossert 1266.
- Schaumann (W.), p-Xylidin 471 f.
- Scheibler, Rübengallerte 1084.
- Schering (E.), Entzäuerung des Pyroxylins 1188.
- Scheurer-Kestner (A.), Löslichkeit des Platins in Schwefelsäure 309; Bestimmung der Weinsäure im Weinstein 1080.
- Schiff (H.), Einwirkung von Aldehyden der Fettreihe auf Amide 613 f.; Einwirkung von Cyankalium auf Dichloressigäther 678; Constitution der natürlichen Gerbsäure 818; Conservirung unreinen Brunnenwassers durch Salicylsäure 1115.
- Schiff (R.), Darstellung von Nitrosulfarurin 442; Verbindung von Butylchloralammoniak mit Benzaldehyd 616; Einwirkung von Chloralammoniak auf Benzaldehyd 616, auf Valeraldehyd, Furfural, Oenanthal und Acetaldehyd 616; m-Nitrosimmsäure 798; Nitrostrychnin, Chinabasen 910.
- Schiff (R.) und Tassinari (G.), Pyroschwefelsäureätherdibromid 719 f.
- Schirokoff, siehe Saytzeff (A.).
- Schlagdenhauffen, Erkennung der Magnesiasalze 1058.
- Schliephacke (K.), Entfärbung von Paraffinmassen 1166.
- Schlösing (Th.) und Münts (A.), Wirkung von Pilzen auf stickstoffhaltige Nährungsungen 1022.
- Schotten (C.), Derivate des p-Hemmsalicylaldehyds 622 f.
- Schlumberger (A.), Salicylsäure in der Brauerei 1159; Conservirung von Most und Wein 1161.
- Schmidt, Legumin und Emulsin 1082.
- Schmidt und Köppen, Veratrin 205 f.
- Schmidt (A.), Fibrinbildung und Fibrin ferment 938; Umwandlung von Hornstein in Tripoli 1214.
- Schmidt (E.), Identität von Mercaplin und Methylamin, über einige Mercaptrialinderivate und Doppelsalze 436; Bildung tertiärer Amine bei der Synthese organischer Säuren 441; Färbung von Bienenwachs 978, 1087.
- Schmidt (E.) und Berendes (J.), flüchtige Säuren des Crotonöls 117 f.
- Schmidt (E.) und Sachtleben (R.), Isobutylamelsäure 713 f.
- Schmidt (E. B.), Darstellung von Monochlorbenzol durch Einwirkung von Chlorschwefel ( $\text{Cl}_2\text{S}_2$ ) auf Benzol 384; von Phenyldisulfid, Phenylalkylsulfid, Phenylmonosulfid und Phenylsulfid 385; Einwirkung der Halogenschwefelverbindungen auf Anilin und des Chlorschwefels auf Acetanilid 400 f.; Formeln des Pseudodithionins und des Dithioanilins 461.
- Schmidt (H.) und Schultz (G.), Färbung von p-Diphenylbenzol 407; Amidverbindungen des Diphenyls 475 f.
- Schmidt (M. v.), Brom gegen phenyl-disulfosaures Kalium 544 f., 847 f.
- Schmideberg (O.), siehe Bunge (G.).
- Schmitt (R.), Einwirkung von Chlorkalk auf salzsaures Anilin 494 f.; Verhalten von o-Amidophenol und p-Toluidin gegen Chlorkalk 505.
- Schmitt (R.) und Mittenzwey (O.), Verhalten von Diazosalicylsäure gegen Mercapten 488.
- Schmitt (R.) und Möhlau (R.), Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Nitrophenetole 502 f.
- Schmitz (A.), Phenylbenzothalure 51 f.; siehe Fittig (K.).
- Schmitz (H. J.), Substitutionsderivate der Mesitylensäure 792 f.
- Schnabel (C.), Gewinnung der silberhaltigen Oxyde aus der Entzäuerung des Weinkleins 1111.

Schneider (R.), Atomgewicht des Antimons 9, 296.

Schneiders, Anwendung von Borax für pflanzenphysiologische Untersuchungen 952.

Schöber (J. B.), volumetrische Zinkbestimmung 1083 f.

Schöne, Verhalten des Ozons zu Thalliumoxydul 196.

Schöne (Em.), Wasserstoffhyperoxyd 197 f.

Schorlemmer (C.), siehe Dale (R. S.).

Schotten (C.), siehe Tiemann (F.).

Schrage (F.), Chinaalkaloide 875.

Schraube (C.), siehe Baeyer (A.).

Schrauf (A.), Atlas der Krystallformen 1197; Tellururze Siebenbürgens 1208 f.

Schreder (J.), Fluoresceincarbonsäure 835 f.; Fluorescein 886; siehe Barth (L.).

Schreiner (Ph.), Charkot'sche Krystalle 1003 f.

Schreiner (R.), Schwefelwasserstoff in gekochter Milch 1145.

Schröckinger (J. v.), Dietrichit 1226; Posepnyit, Muckit und Neudorfit 1276 f.; Quelle bei Brix 1801; Eisensau von Elbogen 1816.

Schröder (H.), Sterengeseß 26.

Schröder (W.), Uebergang von Ammoniak in Harnsäure im Organismus des Huhnes 993.

Schuermann (W. H.), spec. Gewicht des isobutylschwefels. Baryums 25.

Schütz (J. v.), Hartguß 1105.

Schützenberger (P.), Bedingungen der Entzündung von Gasgemischen 18; über eine allotropische Modification des Kupfers 284 f., des Bleis 185 f.; Verhalten von Schafwolle, Ziegenhaaren, Menschenhaaren 988; Nachweis des Anthrachinons 1079; Constitution der Wolle 1175.

Schumacher (E.), Wachstum der Quarzkrystalle 1213 f.; Vesuvianalyse 1288; Plagioklasanalyse 1267.

Schummeier (J.), Untersuchung der Wärmeleitung von Baumwolle, Schafwolle und Seide 76.

Schuler (J.), Ferricyanate (Ferridcyanate) 880 f.; siehe Bauer (A.).

Schultz (G.), Bildung von Benzoylaren beim Durchleiten von Banzol

durch glühende Röhren 888; Darstellung und Structurformel der Diphensäure 896; Structurformel des Phenanthrens 897; siehe Schmidt (H.).

Schultze (F.), Legirungen des Aluminiums 1106.

Schulze, Zuckerraffination 1149.

Schulz (F.), Reinigung der Luft von Organismen 1026.

Schulze (E.), Bildung von Schwefelsäure beim Keimen 946; Bestimmung organischer Amidverbindungen 1073.

Schulze (E.) und Barbieri (J.), Lupinin 980 f.; Vorkommen von Asparaginsäure, Tyrosin und Leucin in den Kürbiskeimlingen 946; Kartoffelknollen 961.

Schunck (E.), indigobildende Substanz in Polygonum tinctorum 1198 f., in Orchideen 1194.

Schunck (E.) und Römer (H.), m-Benzdioxyanthrachinon 607 f.; Bildung eines dritten Dioxyanthrachinons (Anthrufin) aus m-Oxybenzoesäure 608; Vergleich des  $\alpha$ -Purpurins mit Purpuroxanthincarbonsäure, über Anthraflavon 611; Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Oxybenzoesäure 665 f.

Schuster (A.), Spectren des Sauerstoffs 170; Vorkommen heller Sauerstofflinien im Sonnenspectrum 176.

Schuster (M.), Analyse eines Halbovals 1211 f.; Krystallform des Tridymits 1212; Labradoranalyse 1266; Eklogit 1284 f.; Auswürflinge im Basalttuff 1289.

Schwachhöfer (F.), Apparat zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit 1097.

Schwager (A.), dem Hygrophilit, Naktit und Kaolin verwandte Substanzen 1268 f.

Schwalm (A.), Kupfergehalt des künstlichen Salmiakgeistes 217.

Schwara (H.), Hipparaffin 775 f.; Copal 1170.

Schwebel (P.), Einwirkung von Harnstoff auf Polyglycocoll 857 f.; Trihom- und Nitrosophenylglycocoll 776.

Secours (F.) und Guillemau, Chlorophylldarstellung 1194.

Seidler (P.), Darstellung von Chlor-naphtylamin 472; siehe Liebermann (C.).



- Seeligmann (G.), russische Topas-krystalle 1287.
- Selmi (F.), Sublimation der arsenigen Säure 1049; Nachweis von Blausäure 1072; Reactionen auf Alkaloide 1081 f.; Leichenalkaloide 1084; Verhalten des Morphins und Codeins in Leichenbestandtheilen, Strychninreaction 1085; phosphorartige Substanz im Organismus 1091; Erkennung von Blutflecken 1093.
- Senator (H.), Bestimmung des Indicans im Harn 1094.
- Senier (A.) und Low (A. J. G.), optische Untersuchung des Chlors 312; Auftreten von Kohlensäure beim Vermischen von Glycerin, Borax und Natriumdicarbonat 524; Nachweis des Glycerins 1074 f.
- Senier (H.), Farbstoff der Blumenblätter von *Rosa gallica* 970; Crotonöl 979.
- Serenius, Angitanalyse 1249.
- Sestini (Fr.), Glycyrrhizin 980 f.; Süßholzwurzel 987.
- Setschenoff, Hühnerweiß 932 f.
- Settegast (H.), siehe Ritthausen (H.).
- Seubert (C.), Atomgewicht des Iridiums, Doppelsalze des Iridiums mit Alkalisulfaten 816 f.
- Shadwell (J.), siehe Claisen (L.).
- Shenstone (W. A.), Brucin, Strychnin 912 f.
- Shepard (C. A.), Pyrophosphorit 1227 f.
- Shepherd (H. H. B.), Aenderung am Will-Varrentrapp'schen Apparate zur Stickstoffbestimmung 1097.
- Shuttleworth (E. B.), Darstellung eines körnigen Eisenoxydhydrates 268.
- Sickel, optische Bestimmung der Saccharose im Rübensaft 1150.
- Sie (dal G.), Pflanzentalg der *Vateria indica* 978.
- Sieber (N.), siehe Nencki (M.).
- Siebold (L.), Titrirung der Blausäure 1072.
- Siemens, praktische Anwendung der Elektrizität 156.
- Siermann, Reinigung von Wasser 1116.
- Siermann (E.), Umwandlung der Schwefelalkalien in Soda und Potasche 1181 f.
- Siewert (M.), Fettextraction 1032.
- Sigiura (S.), siehe Muir (Pattinson).
- Simpson (M.), Jodsilber-Jodkalium 807; Darstellung von Chlorbromiden aus den Olefinen 408; Chlorfäulung Bromjodäthyliden 413 f.; Verbindung von Acetylchlorid mit Valeraldehyd 620.
- Simpson (W.), Darstellung von Thioacetanilid 672.
- Sinner (G.), Preßhefefabrikation 1154.
- Skalweit, Milchproben 1145; Milchverfälschung 1156; Bieranalysen 1156; siehe Vogel (A.).
- Skraup (Zd. H.), Cinchonin 882 f.; Hydrocinchonin (Cinchotin), Cinchonin, Cinchotinin 883 f.; Oxidation des Cinchonins 884 f.; Hydrocinchonin 886 f.; Dihydrocinchonin 887.
- Skraup (Zd. H.) und Vortmann (G.), Cinchonidin 887.
- Slater (H.), Bildung von Ammoniak bei der Filtration von Wasser durch schwammiges Eisen 1041.
- Smetham, Bestimmung der Phosphorsäure im Dünger 1057.
- Smith (E. F.), Aufschließung von Chromeisenstein durch Bromwasser 273 f.
- Smith (E. J.), Derivate der Dicarbo-salicylsäure 762 f.; elektrolytische Bestimmung des Cadmiums 1066 f.
- Smith (E. J.) und Macchall (H.), Derivate der Monochlorosalicylsäure 762 f.
- Smith (F.), siehe Frerichs (F.).
- Smith (H.), Gnoscopin 873; siehe Smith (T.).
- Smith (H. J. S.), parallelepipedisches System 1.
- Smith (J. B.), Werthbestimmung von Chinarinden 874.
- Smith (J. L.), Tantalit 1274 f.; Dubröelith 1315; Eisen von Oriskany 1321.
- Smith (L.), Aufschließung der Cuba und Columba, Auffindung eines neuen Elementes „des Mosandrum“ im Smarskit 262.
- Smith (R. A.), Vertheilung des Ammoniaks in der Atmosphäre 217.
- Smith (T. und H.), Meconalotin 961.
- Snelus, siehe Bell (J. L.).

- nyders (C.), Einwirkung von Wasser und Salskungen auf Zink 1108.  
 ehneke (L.), Drehvermögen des chlores. Natriums für alle Farben bei verschiedenen Temperaturen 187.  
 okoloff (N.), Glycerinsäureanhydrid 701.  
 olvay (E.), Fabrikation von Chlor, von Salskure 1118 f.  
 ommaruga (E. v.), Dampfdichten von Isatin und Indigo 609; Ammoniakderivate des Isatins 510 f.  
 onstadt (E.), Verhalten wässriger Essigsäure beim Abkühlen auf 0°, Kältemischungen aus fester Essigsäure und Eis oder Wasser, Erstarrungspunkt der reinen Essigsäure 84; mechanische Trennung von Mineralien 1040.  
 orby (H. C.), Bestimmung des Brechungsindex dünner Flüssigkeitsschichten 164 f.  
 ordy (H. C.), Mineralanalyse 1040.  
 ret (J. L.), Absorption der violetten Strahlen, ultraviolette Absorptionsspektren der Erden des Gadolinit 181 f.  
 rokin (W.), Oxydation des Diallys 879.  
 xhlet (F.), Fehling's Zuckerbestimmung 1076.  
 enee (P.), Verwerthung des zur Reinigung benutzten Eisenoxydhydrats 1165.  
 enee (P.) und Esilmann (E.), Nachweis freier Mineralsäuren in Salzen 1039 f.; Erkennung freier Mineralsäuren 1120.  
 ica (P.), zwei isomere Propylphenole aus Normalpropylbenzol 684 f.; siehe Paternò (E.).  
 itzer (F. V.), Camphene 637; Campherdichlorid 645.  
 ring (W.), Vereinigung des feinen Pulvers fester Körper durch Druck 13.  
 S; Nichtexistenz der Pentathionsäure, Tetrathionsäure 305 f.  
 uibb (E. R.), Anwendung und Darstellung der Bromwasserstoffsäure für medicinische Zwecke 215 f.  
 ck mann (W.) und Döbner (O.), Benzoresorcin und Dibenzoresorcin 133 f.  
 dius (K.), Anthophyllitanalyse 249.  
 del (W.), Regelmäßigkeiten in den Niedrigpunkten der gechlorten Aethane 86, der gechlorten Propane 87; Benzophenon 628; Untersuchung der Traubensäure aus Glyoxal, Blausäure und Salsäure 718; Benzophenondisulfosäure 856.  
 Stadel (W.) und Damm (G.), Monobrom-o-nitroanisol 546; Brom-o-anisidin 562.  
 Stadel (W.) und Gail (Fr.), Dioxydiphenylketon und Derivate 629.  
 Stadel (W.) und Kleinschmidt, Pleochroismus des Isoindols 508.  
 Stadel (W.) und Prätorius (H.), Nitrirung des Benzophenons und Diphenylmethans 629.  
 Stadel (W.) und Sauer (E.), Diamidobenzophenon aus Dinitrobenzophenon 630.  
 Stallo (Frl. H.), spec. Gewicht einiger Verbindungen 25.  
 Stefan (J.), Diffusion der Kohlensäure durch Alkohol und Wasser, Diffusionscoefficient, Diffusionsgesetz 46 f.  
 Stein (W.), Nachweis fremder Farbstoffe im Weine 1089.  
 Steinau (R. und Ch.), Farben aus Eisenabfällen 1195.  
 Steiner (A.), Dithymyläthan 404, 598; Derivate 405, 594.  
 Stempnewsky (St.), Darstellung des Glycols 522; Schwefelsäure-Aethyl- und Isoäthionsäure-Aethyläther 837.  
 Stenhouse (J.) und Groves (Ch.), Darstellung von Dichinon und Dichinol aus  $\beta$ -Naphthochinon 658 f., aus Benzochinon und  $\alpha$ -Naphthochinon 654.  
 Sterry-Hunt (T.), Verhältnisse der Atmosphäre zu den geologischen Vorgängen 1280 f.  
 Stigl (J.), siehe Morawski (Th.).  
 Stoddart (J. T.), Anhydrobenzamidtoluylsäure 781 f.  
 Stöckenius (O.), Phenylamidoessigsäure 778 f.; Phenylanilidoessigsäure 779 f.; Phenyl-p-toluidoessigsäure 780 f.; Phenyl-o-toluidoessigsäure 781.  
 Stöckmann (A. C.), Fabrikation von Ferromangan 1104.  
 Stöder (W.), Untersuchung von Chinarinden 874.  
 Stolba (F.), Trennung der Alaune des Cäsiums, Rubidiums und Kaliums 1057 f.; Scheidung des Cers vom

- Lanthan und Didym 1069 f.; Darstellung des Chamäleons mit oxalsaurem Blei 1067; Anwendung von Glaswolle zum Filtriren 1096.
- Stollár (J.), Stärkefabrikation aus Rostkastanien 1158.
- Storer (F. H.), Salpeterbildung 222; Nitritbildung aus Ammoniumsalsen durch Bakterien 1022.
- Streng (A.), Magnetkies 1207 f.; Silberkies, Kupferglanz, Rothgültiger 1208 f.; Feuerblende 1209.
- Stromfeld (H.), siehe Frerichs (F.).
- Strüver (G.), Krystallform der Ureinsäure aus *Zeora sordida* 831; Krystallformen von Santoninderivaten 821 f., 829 f.; Spinellzwillinge 1215.
- Stumpf (M.), Säurebildung in der Kornschlempe 1156.
- Stutzer (A.), Ernährung der Pflanzen 941.
- Suchsdorff, Malakolithanalyse 1249.
- Süß (M.), Exsiccatorenaufsatz 1096.
- Sugira (S.), siehe Crofs (C. F.).
- Suida (W.), Darstellung von Oxyindol durch Reduction von Isatin 509 f.; Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten 1054.
- Sunth (C. Michie), siehe Knotts.
- Svenson (F. S.), elektrische Leitungsfähigkeit einiger Elektrolyte 148.
- Takács (A.), Umwandlungsprocess in thierischen Geweben 985 f.
- Tanret, Pelletierin 898 f.; Ergotinine 914 f.
- Tanret und Villiers, Inosit 923.
- Tanret (C.), vermuthliches Entstehen eines Hydrates des Aethyläthers beim Verdunsten desselben 41, 520; Nachweis von Albumin im Harn 1094.
- Tappeiner (H.), Oxydation von Cholsäure 1004 f.
- Tarnell (E. A.), Darstellung schwefeliger Säure aus schwefelsaurem Zink und Zinkblende 1120.
- Tassinari (G.), Derivate der Arachinsäure 788 f.; siehe Schiff (R.).
- Tauber (E.), Verhalten des Phenols im thierischen Organismus 990 f.
- Taylor (Th.), Unterscheidung der Butter von Oleomargarin 1145.
- Tedesco (A.) und Wurster (L.), Letzten des Papiers 1174.
- Thalheim, Fundort des Hyalits 1211, des Diaspors 1217.
- Thenius (G.), Gewinnung von Milchsäure, Buttersäure und Buttersäureäther 1186; Verwerthung der Rückstände von der Weizenstärkefabrikation 1158 f.; niedrig siedende Kohlenwasserstoffe des Holztheers 1170.
- Thibaut, Hyocyanin 913.
- Thörner (W.), Dioxychizon aus *Agaricus atrotomentosus* 651 f.; basische Körper aus *Agaricus balboensis* und integer 652.
- Thörner (W.) und Zincke (Th.), Pinakone und Pinakoline 634 f.; Diphenylmethylessigsäure aus Acetophenonpinakolin 820.
- Tholander, Reduction der Eisenerze 1099.
- Thollon, neues geradsichtiges Spectroskop 169.
- Thomas (J. W.), Einwirkung von Salzsäure auf Metallsalze 214 f.; zur Bestimmung des Kohlenoxyds, Aufnahme von Chlorwasserstoff durch Salze 228.
- Thomsen (A. L.), Verhalten von Epichlorhydrin gegen Kaliumcyanat 323.
- Thomsen (J.), Genauigkeit thermischer Untersuchungen 79 f.; Lösungswärmen einiger Salze 82 f.; Bestimmung der Constitution wasserhaltiger Salze 85; Bildungswärmen der Schwefelmetalle 99 f.; Darstellung von Zinksulfhydrat 283 f.; Zusammensetzung des durch Schwefelwasserstoff gefällten Schwefelkupfers 289 f.
- Thomson (J.), Nichtbildung von wasserfreiem Salz beim Erhitzen einer bei 30° gesättigten Glaubersalzlösung 236; Bildungswärmen des schwefelsauren und kohlensauren Natriums mit verschiedenen Wassergehalten 237.
- Thomson (L.), Ponceillon 1194 f.
- Thomson (W.), Distanz der Wassermoleküle 9; Einfluß der Dehnung auf die Magnetisirung von Eisen, Nickel und Kobalt 157; Unterscheidung fester und mineralischer Oele 1168.
- Thorne, siehe Frankland.

- Phoulet, mechanische Gesteinsanalyse 1282.
- Phresh (J. C.), Capsaicin 958 f.; Erkennung von Alkohol 1074.
- Phua (F. A.), Zinkgewinnung 1107.
- Pidy (O. Meymott), Bestimmung der organischen Substanzen in Wässern 1292; Londoner Trinkwässer 1818.
- Pieftrunk, Dissociation der Ammoniak-salze 123.
- Piemann (F.), Säuren, Alkohole und Aldehyde der Protocatechurreihe 764 f.; siehe Preufse (C.).
- Piemann (F.) und Matsumoto (K. U.), Oxydation von Methylengol 788.
- Piemann (F.) und Nagai (N.), Kaffeesäure und ihre Beziehungen zur Ferulasäure 799 f.
- Piemann (F.) und Schotten (C.), die drei Kresole, Oxytoluylaldehyde und Oxytoluylsäuren 572 f.
- Pilden (W. A.), spezifisches Gewicht 25; Dampfdichtebestimmung 80; über die Kohlenwasserstoffe des russischen Terpentins (aus *Pinus sylvestris* und *P. Ledebourii*), sowie desjenigen der Blätter von *Pinus sylvestris* 389; Constitution der Terpene 890; Terpin, Terpinol 688; Constitution des Camphers 639; ätherische Oele 979 f.
- Ryakian, siehe Bochefontain.
- Sandier (G.), siehe Meunier (St.).
- Sobien (A.), Jervin und Veratroidin 908 f.
- Sonnies (P.), Verbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit salpetriger Säure 329; Verhalten von Pyroschleimsäureäther gegen Brom 718 f.
- Spons (B.), spezifisches Drehvermögen des Rohzuckers 187; siehe Bode-raid (H.).
- Stinson (Ch.), Krystallisation über-sättigter Lösungen 57; Einfluss der Gefäßwände auf die Erhaltung des Zustandes der Uebersättigung 58.
- Stinson (H.), Aenderung der Wärme-leitung des Eisens und Stahls durch Magnetisirung 78.
- Stmazi (D.), katalytische Wirkungen; allotropische Zustände des Wasserstoffs 198; Reduction von Chlor-über durch Metalle 806.
- Stbault (A.), Pikraminsäure als In-dicator für die Alkalimetrie 1056.
- Trechmann (O.), siehe Klein (C.).
- Trécul, Gährung 1015 f.;
- Treumann, Murexidprobe und Lös-lichkeit des Theobromins 872; siehe Donker.
- Tribe (A.), siehe Gladstone (J. H.).
- Trimble, *Cimicifuga racemosa* 977.
- Trimble (H.), Analyse des dialysirten Eisens 264.
- Trippke (P.), Verwachsungen von Enstatit mit Diallag 1248 f.; Phillip-sit 1256; schlesische Basalte 1289.
- Trompeter (H.), siehe Bernthsen (A.).
- Troost (L.), abnorme Dichte der Däm-pfe 84; zur Dissociation des Chloral-hydrats 119, 120.
- Truchot, Einfluss der Phosphorsäure auf die Fruchtbarkeit des Bodens 1142.
- Tschaplowitz, Pflanzenwachsthum 940.
- Tschermak (G.), Korund 1211; Pela-gosit 1221; Mineralien der Glimmer-gruppe 1245; Meteorit von Tieschitz 1316; Meteorsteine von Grosnaja 1320 f.
- Tscherniak (J.), siehe Norton (T. H.).
- Tscherniak (J.) und Günsburg (H.), synthetische Darstellung von Rhodan- und Ferrocyanverbindungen 1123 f.
- Tunner (P. v.), Hamoirprocess 1099 f.; Abscheidung des Phosphors aus dem Eisen 1102; schmiedbarer Guß 1105.
- Tunselmann (G. W. von), Erzeugung von Thermostömen in Drähten durch Dehnung 187.
- Turpin (E.), Färbung von Gummi-waaren 1169 f.
- Tyndall, Vorschläge zur Untersuchung der Wärmeleitung des Eises 76.
- Tyndall (J.), Reinigung der Luft von Organismen 1026.
- Uhlemann (E.), m-Chlorphenol 542.
- Ulbricht (R.), Fehling's Zucker-bestimmung 1075.
- Ulex, Kaliumbestimmung mit Platin-chlorid 1056.
- Ullik (F.), Darstellung und Verhalten des Kieselsäurehydrates  $\text{SiO}_2\text{H}_2$  227.
- Ulrich, Krystallform des bei Einwir-

- kung von Ammoniak auf Acetonäther entstehenden Productes 707.
- Ullmann (R.), Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn 1094 f.;
- Unwin (W. C.), Ausfluß von Wasser bei verschiedenen Temperaturen 68; Nickelammoniumsulfatlösung für Vernickelungen 1108.
- Urech (F.), Einwirkung von Salzsäure, Cyankalium und Thiocyanalkalium auf Aceton 626.
- Valente (E.), siehe Cannizzaro (S.).
- Valitsky, Einwirkung von Anilin, Toluidin und Naphtylamin auf Cholesterylchlorid 459 f.
- Varenne, Oenologiegewinnung 1162.
- Velaïn, siehe Descloiseaux (A.).
- Verplanck Colvin, Cyano-Nitride of Titanium 1277.
- Vielhaber (H. C.), Titrirung der Blausäure im Bittermandelwasser 1071.
- Vierordt (K.), quantitative Spectralanalyse 176.
- Vigier (F.), salicylsaures Zink 759.
- Villari, Wärmeausstrahlung einiger Körper, Unten. 78.
- Villiers, siehe Tanret.
- Vincent (C.), technische Darstellung von Chlormethyl 1134 f.;
- Vincent (C.) und Delachanal, Dichte und Ausdehnung des flüssigen Methylchlorids 69; Destillationsvorlauf des rohen Benzols 382; niedrig siedende Bestandtheile des Rohbensins 1170.
- Vines (S. H.), Aleuronkörner der Samen von *Lupinus varius* 932; Beziehungen der Chemie zur Pflanzenphysiologie 989.
- Vinnes (S. H.), Ferment fleischfressender Pflanzen 1087.
- Viol (A.) und Duflet (P.), Bleichung von Federn 1176.
- Violle (J.), Bestimmung der specifischen Wärme und der Schmelzwärme des Palladiums 72.
- Völkel (O.), Entjodung von symmetrischem Dijodaceton 626, Darstellung desselben 625 f.; Mono- und Dichloraceton, Dibromaceton, Monojodaceton, Säure aus Dijodaceton 626.
- Vogel (A.) und Schalweit, Bestimmung der Phosphorsäure im Bier 1159.
- Vogel (H. W.), Spectrum der Schiebbaumwolle 170; Absorptionsspectrum der Körper im festen und gelben Zustand 177 f.; Nachweis von Kohlenoxyd in der Luft 1053; Luftreinigung 1117.
- Vohl (H.), Gerolsteiner Schloßbrunnen 1299 f.; Marpinger Wasser, Maria-brunnen zu Huckstalle 1300; Ofener Rakosy-Bitterwasser 1304.
- Volney, Berechnung des Gewichtes von Niederschlägen 1039.
- Vortmann (G.), Verhalten von Luteokobaltsalzen gegen pyrophosphorsaure Alkalien und pyroantimonsaures Kalium 278; siehe Skraup (Zd. H.).
- Urba (K.), Friesselt 1207 f.; Freieslebenit und Diaphorit 1209; Winkelmessung am Weißbleiers 1222.
- Vrij (J. E. de), Rinde der *Cinchona pubescens* 874; Chinidinsulfat des Handels 880.
- Vulpinus (G.), Ozonentwickler, Kritik 196; Verhalten von Schwefel und Phosphor gegen fette Säuren 323 f.; Reinigung von Quecksilber 393; Einwirkung der Lösungsmittel auf Salicylsäure 758; Ausscheidung von Borsäure aus süßen Mandeln 963.
- Wachendorff (C.), Bimssteinsandanalyse 1286; Verhalten der Urethanbenzoesäure (Oxyäthylcarboxamidobenzoensäure) 773 f.
- Wachhausen (A.), Verwerthung der Rückstände der Fuchsin- und Magentarothe-fabrikation 1182.
- Wackenroder, siehe Geuther.
- Wade (de Witt C.), Darstellung von Bromwasserstoffsäure 216.
- Wächter (Fr.), Volumen der Atome 7; Atomgewichte der Elemente 8; Berechnung der Geschwindigkeit der Moleküle, Berechnung der specifischen Wärme im festen und flüssigen Zustande 70.
- Wagner, Celluloid 1175.
- Wagner (R. v.), Phloroglucin als Re-

aus auf Hehstoff 1086; Oxydation von Chromoxyd auf nassem Wege 1237 f.; Darstellung von Benzoesäure aus Benzothars 1186 f.; Anwendung des Jarnierits und Numeits 1270.  
 el, siehe Mers (V.).  
 itsky (W.), Cholesterilanilin 1007.  
 lker (F. A.), Präparate auf der Ausstellung in Philadelphia 1098.  
 illace (W.) und Claus (F.), Reinigung des Leuchtgases 1164 f.  
 illach (O.), Einwirkung von Alkylaloiden auf Thioamidalkaliverbindungen 328; Choralide 688 f.; Bromlide 690.  
 illach (O.) und Bischof (O.), Isonochloracetylen aus  $\beta$ -dichloracetylenem Calcium 414.  
 illach (O.) und Gofsmann (A.), Zusammensetzungen des Imidchlorids  

$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \quad 752.$$
 N(SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)  
 illach (O.) und Hansen, Chlorid der Glycolsäure 688.  
 inklyn, Sieden von Gemengen 52.  
 inklyn (J. A.) und Cooper (W. J.), Oxydation von Gasen durch übermangansaures Kalium 277; Verbrennungswärme der Nahrungsmittel 986; Bestimmung der organischen Substanz im Trinkwasser 1042; Elementaranalyse auf nassem Wege 1070.  
 rden (C. J. H.), Analyse der Asche von Behar-Opium 968.  
 rington (R.), Salpeterbildung durch Acterien 222; Bestimmung des Phosphors im Eisen und Stahl 1049.  
 rtha (V.), Meteorit. von Zsadány 117 f.  
 rastjerna (A.), Analysen einer anophyllitähnlichen Hornblende 1249.  
 soowies (Dunin v.), Weisbohnenmehl im Mehl 1156.  
 its (C. W.) und Bell (Ch. A.), Darstellung höherer Metallchloride 12 f.  
 ber (H. F.), Ausdehnungsgesetz von Eisen 69.  
 ber (K.), Darstellung von Benzylmethyl 402.  
 ber (W.), Nachweis von Indican in Harn 1001.  
 osky (A.), Fundort des Hyalits 111; Vorkommen von Diaspor 1217.

Websky (M.), Zeolith 1255.  
 Wedding, Bauxit von Mühlbach 1217.  
 Wedding (H.), Bedeutung des Phosphors für das Eisenhüttenwesen 1117.  
 Wedding (H.) und Snelus, Entphosphorung des Eisens 1103.  
 Wedding (W.), spezifisches Gewicht fester Körper 24.  
 Weidel (H.), Berberonsäure 895 f.; Oxycinchomeronsäure 896 f.; siehe Barth (L.).  
 Weidmann, siehe Löwig.  
 Weigelin, siehe Merck.  
 Weigelin und Dragendorff, Sabadillin 905.  
 Weil (F.), Titrierung des Kupfers 1065.  
 Weinberg (E.), siehe Jacobsen (O.).  
 Weinberg (R.), Monobrom- $\alpha$ -mxylosulfosäure 854.  
 Weisbach (A.), Miargyrit 1209; Kakochlor, Lithiophorit 1218; Bildung von Rhomböedern eines magnesiumhaltigen Kalkspaths 1220.  
 Weise (G.), Bedeutung der Silicate des Muschelkalks für die Bodenbildung 1142.  
 Weiske (H.) und Mehlis (Th.), Verhalten der Rohfaser im Gänsemagen 987.  
 Weifs (R.), siehe Claus (A.).  
 Weith (W.), siehe Mers (V.).  
 Weldon (W.), Bildung von Cyanverbindungen bei der Sodaschmelze 1129; Fabrikation von Schwefelnatrium 1132.  
 Wells (S. L.), Analyse des Eosphorits, des Lithiophilits, des Reddingits 1283.  
 Werigo und Melikoff: Dichlorpropionsäure verschiedenen Ursprungs 698.  
 Werner (H.), Gehalt des künftlichen Chloroforms an Amylalkohol 412.  
 Weselsky (P.) und Benedikt (R.), Nitrophenole gegen schmelzendes Aetzkali 498 f.  
 Weyl (Th.), Kreatinireaction 1094.  
 Weyl (W.), Bestimmung des Glycerins im Bier 1159; Werthbestimmung von Brennstoffen 1163 f.; Verbrennungsprocess bei technischen Operationen 1164.  
 Whetstone (J.), spec. Gewicht des amylschwefelsauren Baryums 26.  
 White (J. H.), siehe Jackson (C. L.).  
 Wichelhaus, Zuckerraffination 1149.  
 Wichelhaus (H.), siehe Salzman (M.).

- Widmann (E.), isomere Nitro- und Amidobenzoësäuren und Chloranilbildung aus den letzteren 752 f.
- Wiebe (H. F.), die absolute Ausdehnung der starren Elemente als periodische Function des Atomgewichts 69.
- Wiedemann (E.), Natur der Spectren 172 f.
- Wiedemann (G.), Dissociation der gelösten Eisenoxysalze 126 f.
- Wiesinger, siehe Rissmüller.
- Wiesner (J.), Phloroglucin als Reagens auf Holzstoff 1086.
- Wigmann, siehe Franchimont (A. P. N.).
- Wigner (G. W.), Wasseranalysen 1041.
- Wilck (F. J.), Fibrolith 1236; Phlogopit 1246; Euralith 1248; Augit- und Hornblendeanalysen 1249; Feldspathswillinge 1260; Titanit, Skapolith, Orthit 1278.
- Wild (H.), Controlbarometer 1095.
- Wilde (H.), Ursprung der Elemente, Beziehungen der Atomgewichte 7.
- Wildt (E.), Verdauung des Schafes 986 f.
- Will (H.), diastatische Fermente aus Piniensamen 1085, aus den Samen von Zea Mays, aus Bohnenkeimen, Fehlen eines solchen in den Mandeln 1086; Ferment fleischfressender Pflanzen 1087.
- Willgerodt (C.), Formel der Harnsäure 360 f.;  $\alpha$ -Monochlordinitrobenzol 432 f.
- Williams, Verbindung von Glycerin mit Wismuthnitrat 295.
- Williams (C. G.), Einwirkung von Natriumamalgam auf Chinolin oder Lepidin 891.
- Williams (J.), Darstellung von Salpetersäureäther 520; Salicylsäure aus Gaultheriaöl und aus Phenol 758 f.
- Williams (W. C.), siehe Carnelley (T.).
- Williams (W. M.), Theorie der Stahlbildung 1104.
- Willm (E.), Mineralwasser von Aix-les-Bains 1309 f., von Marlias 1310 f., von Challes 1311.
- Willm (Ed.), Bouchardat (G.) und Girard (Ch.), Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf Phthalfeine 562 f.
- Willmott (W.), Fäulnisfähigkeit in cirter und gechlorter Flüssigkeiten 104.
- Wilm (Th.), Einwirkung von Chlorlensäureäther und absolutem Alkohol auf Kaliumcyanat 674.
- Wilson (A. S.), Blumensecter 925.
- Wilson (D.), siehe Mills (E. J.).
- Wilson (H. M.), Entziehung des Koffeins aus den Kiesen 1108 f.
- Wilson (N.), Bestimmung des Calciumsulfats im Bier 1159.
- Wilson (R.), Wasserströmungen in Dampfkesseln 1115.
- Wimmer und Bräuning, Hüttengeschäfte am Unterharz 1098.
- Winer, comprimirtes Schiefergase 1138 f.
- Winkelblech, Bleisaccharoxyd 295.
- Winkelmann (A.), Abweichung der Gase vom Boyle'schen Gesetz bei 0° und 100° 42.
- Winkler (Cl.), Gewinnung von Schwefel und Schwefelkohlenstoff in Schlesien 1118.
- Winogradow (W.), Einwirkung von Bromacetyl bromid auf Zinkäthyl 677; Einwirkung von Kalium auf Dichlorsäureäther 678.
- Wischnegradsky, theoretische Betrachtungen 875; siehe Butlerov.
- Wislicenus (J.), Vinyläthyläther einfach und zweifach organisch substituirte Acetessigsäure 706.
- Wislicenus (J.) und Limpach, Synthese der Glutarsäure 720.
- Witt (O. N.), aromatische Nitrosamine, Darstellung von Mononitrosamin, Derivate 458 f.; Natriumcitronins 459; Gewinnung von Äthylchlorid 1135.
- Witter (H.), siehe Hagemann (H.).
- Wittich (v.), diastatisches Ferment aus Gerste 1086.
- Wittmack, pepsinartiges Ferment aus den Früchten von Carica papaya 1087.
- Wittmann (E. F.), Bestimmungen der specifischen Gewichte 25.
- Wittstein (G. C.), Verwendung von Mineralwässern 1044.
- Wittwer (W. C.), Bedingungen der Gasezustandsveränderung 23.
- Witz (A.), Wärmewirkung von Wasser auf eingeschlossene Gase 44.
- Wocikoff und Potilitsin, über die Reactionen, welche durch dunkle Beladung eingeleitet werden 13.

- öhler (F.), Bildung von Benzonnitril 842.
- olff (C. H.), spectralanalytische Bestimmung des Farbstoffs von Indigosorten 1074.
- olff (E.), Funke (W.) und Kellner (O.), Luxerne 986 f.
- olff (E.), Funke (W.), Kreushage (C.) und Kellner (O.), Pferdefütterungsversuche 986.
- olfram (G.), Nitrocellulosen 928 f.; Abscheidung des Theobromins aus Cacao 1085.
- olters (A. W.), Darstellung von Schwefelsäureanhydrid 1122.
- ood (C. B.), Anwendung von Schlagsenwolle 1105.
- ood (H.), Cultur und Alkaloide der Chinapflanzen 878.
- ood (H. C.), Saphorin 918 f.
- ood (W. H.), Nichtexistenz eines Doppelsalzes von schwefelsaurer Thonserde mit schwefelsaurem Anilin 461, mit schwefelsaurem Rosanilin 462.
- oodward (C. J.), bewegliche Spritzflaschenspitze 1096.
- oolworth, siehe Albright.
- ooden (F.), flüssiger Campher 640.
- oight und Patterson, Analyse des kaffees unreifer Maulbeeren 968.
- oight (A. W.), elektrische Ablagerung von Metallen 1114.
- oight (C. B. A.) und Luff (P.), Reduction von Metalloxyden 232 f.; Pseudoaconitin 899 f.; Pseudoaconin 900; Apopseudoaconin, Apopseudoaconitin 91 f.; Aconitin 902 f.; Basen der Aconitaroten 904 f.; Alkaloide des Scedillaemans 905.
- oight (L. T.), Ursachen der Bildung kleiner Mengen von salpetriger Säure und Salpetersäure beim Verbrennen von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen 221.
- ohlewski (S. v.), Verbreitung der Kohlensäure in reinem Wasser 46.
- oblewsky (E.), Benzolderivate 882 f.; Quelle bei Ekaterinodar 1814.
- öllner (A.), Bestimmung des Verhältnisses der beiden specifischen Wärmen 8, 74.
- önderlich (F.), siehe Biewend (B.).
- Wundt (E.), Verhalten von o-Phenylen-diamin gegen Ameisensäure und Propionsäure 470; Krystallform des Methenyl-o-phenylen-diamins 471.
- Wurster (C.), Bestimmung der Stärke des Farbstoffs und der Mineralsubstanzen im Papier 1174; siehe Tedesco (A.).
- Wurtz (A. d.), Dissociation des Chloralhydrats 119; Polymerisation des Aethylenoxyds 528; isomerer Acetaldehyd 612.
- Yvon (M.), Wurzelrinde von Thapsia Garganica und Thapsia Silphium 976.
- Zahn (v.), Spectrophotometer 1097.
- Zander (O.), Untersuchung der Semines Cataputiae minoris 978 f.
- Zeidler (O.), Untersuchung des Rohanthracens 897; Campherchloralhydrat, Campherchloralalkoholat 645.
- Zeisel (S.), Ursache der Bildung von Aldehyd resp. Crotonaldehyd aus Acetylen 871.
- Zeitschel, Basalt und Dolerit 1288.
- Zenisek, Gewinnung des Zuckers aus Melasse 1152.
- Zetter (G.), Halogenderivate des Phenanthrens 421 f.
- Zepharovich (V. v.), Mononitroheptylsäure 642; propionsaure Salze 692;  $\beta$ -Dibrompropionsäure 698; Krystallform des Frieselts 1207 f.
- Zepharovich (V. v.) und Gintl (W. F.), Dolomit von Bleiberg 1221; Glaubersalzkrystalle von Aufsee 1224.
- Zincke (Th.), siehe Breuer (A.); siehe Thörner (W.).
- Zorn (W.), Verhalten von Chlorammonium gegen Nitrosylsilber 827; Diazoäthoxan 489 f.
- Zotta (V. v.), Jodkalium gegen  $\beta$ -Dibrompropionsäure 696.
- Züblin (J.), Azobenzolacetessigsäure, Azotoluolacetessigsäure 811 f.; siehe Meyer (V.).
- Zulkowsky (K.), Corallin 596 f. Diastase, Ferment der Rübenschnittzel; 1084.



## N a c h t r ä g e.

Austen (P. T.), Extraction von Fil-  
tern, Infusorienerde zum Trocknen  
1096.

Hunt (Sterry T.), Verhältnisse der  
Atmosphäre zu den geologischen Ver-  
gängen 1280 f.

---

# Sachregister.

|           | bedeutet | Äquivalent.           | Nachw.    | bedeutet | Nachweisung.          |
|-----------|----------|-----------------------|-----------|----------|-----------------------|
| L.        | "        | Analyse.              | Prüf.     | "        | Prüfung.              |
| anw.      | "        | Anwendung.            | Pseudom.  | "        | Pseudomorphose.       |
| at.       | "        | Atomwärme.            | Scheid.   | "        | Scheidung.            |
| best.     | "        | Bestimmung.           | Schmelzp. | "        | Schmelzpunkt.         |
| besth.    | "        | Bestandtheil.         | Siedep.   | "        | Siedepunkt.           |
| b.        | "        | Bildung.              | Spannkr.  | "        | Spannkraft.           |
| ch.       | "        | chemisch.             | sp. G.    | "        | spezifisches Gewicht. |
| co.       | "        | Constitution.         | sp. V.    | "        | spezifisches Volum.   |
| dampf.    | "        | Dampfdrücke.          | sp. W.    | "        | spezifische Wärme.    |
| d.        | "        | Darstellung.          | therm.    | "        | thermisch.            |
| eig.      | "        | Eigenschaften.        | Umwandl.  | "        | Umwandlung.           |
| einw.     | "        | Einwirkung.           | Unters.   | "        | Unterscheidung.       |
| erf.      | "        | Erfindung.            | Unters.   | "        | Untersuchung.         |
| er.       | "        | Erkennung.            | Verb.     | "        | Verbindung.           |
| er.       | "        | Erstarrungspunkt.     | Verh.     | "        | Verhalten.            |
| g.        | "        | Gewinnung.            | volumetr. | "        | volumetrisch.         |
| kr.       | "        | Krystallform.         | Vork.     | "        | Vorkommen.            |
| dampf.    | "        | latente Dampfwärme.   | Wirk.     | "        | Wirkung.              |
| schmelzw. | "        | latente Schmelzwärme. | Zers.     | "        | Zersetzung.           |
| l.        | "        | Löslichkeit.          | Zus.      | "        | Zusammensetzung.      |

Einzelnen aufgeführten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders, die Haloidverbindungen organischer Radicale bei letzteren.

Bei den Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro-, Amidosubstitutionsprodukten siehe auch Mono- oder Di- oder u. s. w. -chlor-, -brom-, u. s. w. substituitionsprodukte. Statt Orthochlor-, Metachlor-, Parachlor- u. s. w. derivate siehe Mono-, Di- u. s. w. derivate (Ortho-, Meta- und Paraderivate sind durch die kleinen meiststen resp. Buchstaben (o-), (m-), (p-) angedeutet. In der Reihenfolge der Substitutionsprodukte chlor- vor brom-, brom- vor jod-, jod- vor nitro-, nitro- vor amido- gestellt, so daß z. B. zu ansehen Dinitrochlorbenzol bei Monochlordinitrobenzol; Nitrometabromnitrobenzol bei Monobromdinitrobenzol u.

rinde : Best. des Schwefels 1044.  
 lauwasser : Unschädlichmachung  
 Hädtischer 1116.  
 orption : von Stoffen durch Blätter  
 89.  
 orptionsapparat für Gase : 1096.  
 sia minosa : Werthbest. der Rinde  
 086.  
 ital : Bild. 676.

Acetaldehyd : Refraction des Dampfes  
 gegen Luft 166; Bild. 490, 492, 612;  
 Vork. 513; isomerer, Darst., Siedep.,  
 Lösl. 612; Verh. gegen Benzidin 613;  
 Einw. auf Guanidin 614; Verh. gegen  
 Chloralammoniak 616; Verh. 689;  
 Bild. 767, 775; siehe Aldehyd.  
 Acetamid : Elektrolyse und Leitung  
 149; Bild. 837.  
 β-Acetamidobrythrooxyanthrachinon :

- Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 660.
- $\alpha$ -Acetamidooxyanthrachinon : Verh., Darst., Eig., Lösl., Schmelzp., Barytsals 660.
- $\beta$ -Acetamidooxyanthrachinon : Barytsals 660.
- Acetanilid : Verh. gegen Chlorjod 448 f., gegen Quecksilberchlorid 452, gegen Chlorschwefel 460 f.; Umwandl. in Thioacetanilid 672.
- Acetbromtoluidin : Umwandl. in bromnitro-o-toluidin 888.
- Acetdibromjodtoluid (aus Dibromjodtoluidin) : Darst., Eig., Schmelzp. 888.
- Acetdichloressigäther : Darst. 907.
- Acetessigäther : Verh. gegen Nitrosyl-natrium 327; Verh. gegen Kaliumnitrit 426, gegen Ammoniak, einfach- und zweifach-organisch substituirte 706 f.; Derivate, Verh. gegen Sulfurylchlorid 707 f.; substituirte, Verh. 812.
- Acetessigsäure-Methyläther : Verh. gegen Kaliumnitrit 427 f.
- Acetferulasäure : Bild., Formel, Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 799.
- Acetglutarsäureäther : Darst., Eig., Verh. 720.
- Acet-p-homosalicylaldehyd : Zus., Darst., Schmelzp., Eig., Lösl., Verh. 628.
- Acetisovanillinsäure : Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 769.
- Acetmonochloressigäther : Darst., Eig., Siedep., sp. G., Verh. 708.
- Acetnaphtalid : Darst., Verh. gegen Brom 474.
- Acetodiphenylthiamid : Bild. 747; Zus., Eig., Lösl., Schmelzp. 748.
- Aceton : Refraction des Dampfes gegen Luft 166; Einfluss auf die Spectren gelbster Körper 177; Bild. 376 f., 409, 884; Darst. des Pinakonhydrates 877; Verh. gegen Zinkchlorid 889; Gehalt an Aldehyd 446; Identität des Pinakons mit Tetramethyläthylenglycol 527; Verh. gegen Salzsäure, Cyankalium und Thiocyanalkalium 625; Verh. 692; Darst. 1125.
- Acetone, siehe Ketone.
- Acetonaphtylthioamid : Zus., Verh., Eig., Schmelzp. 751.
- Acetonitril : Verh. gegen Salzsäure und Aethylalkohol 340; vermuthliche Bild. 348; Darst. 686; Verh. 695.
- Acetonsäure : Bild. 625.
- Acetopentylsäure : vermuthliche Bild. 727.
- $\beta$ -Acetopentylsäure : vermuthliche Bild. 726.
- Acetophenon : Umwandl. in Thioacetophenon 627; Reductionsproducte 628, 686; Darst. 740; Oxydation im Thierkörper 992.
- Acetophenoncarbonsäure : Verh. gegen Brom und Eisessig 823.
- Acetophenonpinakolin : Darst., Zus., Lösl., Eig., Krystallf., Schmelzp., Verh., Const., Siedep., Oxydation 636; Umwandl. in einen Kohlenwasserstoff  $C_{16}H_{16}$  637.
- $\beta$ -Acetopropionsäure : Identität mit Levulinsäure, Darst., Siedep., sp. G., optische Eig., Salze 718.
- Acetothioamid : Krystallf., Verh. 748.
- Acetothiotoluidid : Zus., Darst., Eig., Schmelzp. 751.
- Acetthioaldehyd : Verh. gegen Jodwasserstoff, Darst. 612.
- $\alpha$ -Acetthioaldehyd : Darst., Schmelzp., Eig., Siedep., Verh. 616; Oxydationsproducte 617.
- $\beta$ -Acetthioaldehyd : Darst. 616; Oxydationsproducte 617.
- Acet-o-toluid : Verh. gegen Chlorjod 450.
- Acet-p-toluid : Verh. gegen Chlorjod 450; Krystallf. 678 f.
- Acetvanillinsäure : Bromirung 770; Verh. 771.
- Acetyl-m-xylenol : Eig., Lösl., Siedep. 580.
- Acet-p-xylylid : Schmelzp., Eig., Nitirung 472.
- Acet- $\alpha$ -m-xylylidin : Formel, Eig., Schmelzp. 796.
- Acetyläthylsulfid, siehe Thioacetäthyläther.
- Acetylamisensäure, siehe Pyrotraubensäure.
- Acetylamisensäureamid : Darst., Lösl. 697 f.; Eig., Schmelzp., Umwandl. in Pyrotraubensäure 698.
- Acetylamid : Eig. 343 f.; Verh. 344.
- o-Acetylamidophenol : Darst., Zus. 550; Untera. 551.
- p-Acetylamidophenol : Darst. 550; Eig., Krystallf., Lösl., Schmelzp., Verh. 551.
- Acetylaponconitin : Darst., Formel, Eig., Schmelzp., Salze 908.

stylopseudoaconitin : Darst., Formel, Eig., Salze, Verb. 901.

stylobromhydrin : Zus., Darst., Siedep. 88; Reduktionsproducte 524.

stylobromid : Verb. gegen Glycerin 88.

stylobutylchloraleyanhydrat : Zus., Darst., Siedep., Verb. 618.

stylochloalalkoholat : Verb. gegen alkoholisches Kali, gegen Cyankalium 21.

stylochlorid : Einw. auf Dichloraniline 42; Verb. mit der Hydrazoverbindung einer durch Oxydation von Toluidin entstehendem Substanz 506; Verb. mit Valeraldehyd 620.

stylochrysarobin : Darst., Eig., Schmelzp., Löst., optische Eig., Umwandl. in diacetylchrysophansäure 669.

styleyanid : Umwandl. in Acetylameisensäure (Pyrotraubensäure) 697 f.

styleyamidchlorhydrat : Umwandl. 348.

styl-m-Dichloranilin : Nitrierung 464.

styl(v)-m-Dichloranilin : Darst., Schmelzp. 462.

styl( $\alpha$ )-o-Dichloranilin : Darst., Schmelzp. 462.

styl(v)-o-Dichloranilin : Darst., Schmelzp. 462.

styldichlornitroaniline : Schmelzp. 466.

styldinitrodichloranilin : Schmelzp. 464.

stylen : Kohlenwasserstoffe und Derivate (aromatische Verbindungen), Unters. 26; Refraction gegen Luft 166; Vers. durch glühendes Palladium 367; Ursache der Bild. von Aldehyd aus demselben 371; Verb. gegen Schwefelsäure 372.

stylenchlorjodür : Bild. 412.

stylenharnstoff : Verb. gegen Salzsäure oder Schwefelsäure 553 f., gegen übermangans. Kalium 354; gelber, st. verunreinigter Acetylenharnstoff 58; Darst. 854.

stylnitroessencarbonensäure : Darst., Eig. 836.

stylgalactose : Unters. 921.

stylharnstoff : Darst. 244; Verb. gegen Aldehyde 614.

stylhydroindinsäure : Darst., Formel, Schmelzp., Löst., Reduktionsproduct 110.

stylhydrosantonid : Darst. 828.

stylirung : Methode 927.

Acetylantizin : Darst., Zus., Eig., Löst., Schmelzp., Verb. 510.

Acetylsalicylsäure : Darst., Zus., Schmelzp., Löst., Reduktionsproduct 510.

Acetylmonomethyl- $\alpha$ -naphthylamin : Darst., Schmelzp., Löst. 473.

Acetylmonomethyl-o-toluidin : Schmelzp., Siedep. 469; Eig., Schmelzp., Siedep., Oxydationsproduct 475.

Acetylmucobromsäure : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Löst. 712.

Acetyl-(s)-Nitro-(a)-o-dichloranilin : Darst., Löst., Verb., Schmelzp. 464.

Acetyl-o-Nitro-(a)-m-dichloranilin : Schmelzp. 464.

Acetyl-o-Nitro-(s)-m-dichloranilin : Schmelzp. 464.

Acetyl-p-Nitro-(s)-m-dichloranilin : Schmelzp. 464.

Acetyl-p-Nitro-(v)-m-dichloranilin : Schmelzp. 464.

Acetyl-(s)-Nitro-p-dichloranilin : Verb., Schmelzp. 468.

Acetyl-(v)-Nitro-(a)-o-dichloranilin : Bild., Löst., Verb., Schmelzp. 464.

Acetyl-(v)-Nitro-p-dichloranilin : Verb., Schmelzp. 468.

Acetyl-Nitro-a-trichloranilin : Schmelzp. 464.

Acetyloxypurpurin : Darst., Schmelzp. 611, 665.

Acetylrhannetin : Formel, Darst., Eig., Schmelzp. 927.

Acetylsupersulfid : Bild., Zus. 534.

Acetyl-a-Tetrachloranilin : Schmelzp. 468.

Acetyl-(s)-Trichloranilin : Schmelzp. 462.

Acetyl-a-Trichloranilin : Schmelzp. 468; Nitrierung 464.

Acetyl-v-Trichloranilin : Schmelzp. 468.

Acetyl-p-Xylenol : Eig., Siedep., sp. G. 581.

Achroodextrin : Darst., Eig. 994.

Achroodextrin( $\alpha$ ) : Bild., Rotation, Reduktionsvermögen, Verb. 924.

Achroodextrin( $\beta$ ) : Verb., Rotation, Reduktionsvermögen, Bild. 924.

Achroodextrin( $\gamma$ ) : Rotation, Reduktionsvermögen, Verb., Bild. 924 f.

Acide diélique, siehe Diéssäure.

Acide dihydrotétrique, siehe Dihydrotétrisäure.

Acide heptique : Bild. 728 f.; Zus. 729; Darst., Eig., Schmelzp. 780; Verb. Salze 781.

- Acidimetrie, neuer Indicator** 554; **Best. der Säuren in Oelen** 1086.  
**Acolyotin** : **Unters.** 904.  
**Aconin** : **Bild.**, **Lösl.**, **Eig.**, **Salze**, **Schmelsp.**, **Reactionen** 902; **Verh.**, **Const.** 908.  
**Aconitalkaloide** : **Unters.** 904; **Darst.** 905.  
**Aconitarten** : **Basen** 904.  
**Aconitbasen**, siehe **Aconitalkaloide**.  
**Aconitin** : **Zus.**, **Verh.** 902 f.; **Const.** 903; **Vork.** 904; **Reactionen** 1082.  
**Aconitsäure** : **Vork.** 904.  
**Aconitum** : **Vork.** einer Base 904.  
**Aconitum ferox** : **Pseudoaconitin** 899 f.  
**Acrolein** : **Nichtbild.** 625.  
**Acrylsäure** : **Nichtbild.** 626; **Darst.**, **Verh.** 695; **Bild.** 696 f.  
**Adamin** : **Vork.**, **Eig.**, **Anal.**, **Krystallf.** 1284 f.; **Untersch.** zweier Typen 1285.  
**Add-Add** : **Celastrus obscurus** 972.  
**Aechtrot** : **Darst.** 488.  
**Aegirin** : **Anal.** 1251 f.  
**Aepfel** : **Vork.** von **Ozon** 948.  
**Aepfelsäure** : **Vergleich** der aus **Fumar-säure** entstehenden mit der natürlichen 708 f.; **Vork.**, **Best.** 963, 966; **Verh.** 1150; **Einw.** auf **Mineralen** 1197.  
**Aepfelsäureäthyltrichloräthylidenäther** : **Darst.**, **Eig.**, **Schmelsp.** 689.  
**Aepfelsäureanhydrid** : **Elektrolyse**, **Leitungsfähigkeit** 148.  
**Aepfelsäurechloralid** : **Aethyl-** und **Methyläther** 689.  
**Aepfels.** **Calcium** : **Gährung** 1020.  
**Aequivalent** : **mechanisches**, der **Wärme**, **Best.** 63.  
**Aesculin** : **Fluorescenz** 162; **Nichtvorkommen** 891.  
**Aesculus Hippocastanum** : **Unters.** der **Blätter** 958.  
**Aethan** : **Verh.** gegen **glühendes Palladium** 867; siehe **Dimethyl**.  
**Aethane**, **gechlorte** : **Regelmäßigkeiten** in den **Siedep.** 86.  
**Aethenyl** : **supponirte Bild.** von **Derivaten** 516.  
**Aethenyldiphenylamidin** : **Bild.** 878.  
**Aethenylisodiphenylamidin** : **Zus.**, **Darst.**, **Eig.**, **Schmelsp.**, **Lösl.** 746; **Krystallf.**, **Salze** 747; **Verh.** 748.  
**Aethenylmonoäthylin** : **vermuthliche Bild.**, **Zus.**, **Verh.** gegen **Schwefelsäure** 516.  
**Aethenyl-naphtylamidin** : **Formel**, **Darst.**, **Eig.**, **Lösl.**, **Chlorhydrat**, **Salze** 760.  
**Aethenyltolylamidin** : **Darst.**, **Formel**, **Schmelsp.**, **Eig.**, **Lösl.**, **Salze**, **Flüssigkeits**, **doppelt** 749.  
**Aethenyltriäthylat** : **Bild.**, **Zus.** 562 f.  
**Aether** : siehe **Aethyläther**.  
**Aether** (dem **Acetessigäther** **isomorph**)  $C_8H_{10}O_2$ , **Darst.**, **Eig.**, **sp. G.**, **Siedep.**, **Verh.** 671.  
**Aether**,  $C_7H_5O_2 \cdot OC_2H_5$  : **Darst.**, **Eig.**, **Verh.** 781.  
**Aetherification** : **Versuche über die Rolle** der **Hilfsäuren** 10; **Einw.** der **Metallchloride** 14; siehe **Einw.** **bildung**.  
**Aetherische Oele** : **Einfluß** auf die **Vegetation** der **Pflanzen** 945.  
**Aetherkomensäure** : **Umwandl.** in **Isobromensäureäther** 735.  
**Aetherschwefelsäuren** der **Phenyl-** **Unters.** 538 f.  
**Aethoxacetsäureäther** (**Aethyläther** **reäther**) : **Verh.** gegen **Natrium** 687.  
**Aethoxacetyläthoxacetsäureäther** : **Darst.**, **Siedep.**, **Formel**, **Salze**, **Eig.** 687.  
**Aethoxyacetonitril** : **Darst.** 241.  
**Aethylacetamid** : **Verh.** gegen **Chloroform** 678.  
 $\alpha$ -**Aethylacetsuccinimide**-**Aethyläther** : **Zers.** 725 f.  
**Aethyläther** : **Anw.** eines **Gemischtes** von **Aether** und **fester Kohlenstoff** zur **Erstarrung** von **Salpetersäure**, **nobydrat**, **Chloroform** und **Chloroform**, **absoluter Siedep.** 36; **vermuthliche Entstehung** eines **Hydrates** beim **Verdampfen** desselben 41; **Lösl.** von **Silber** in **Aether** 60; **Einw.** der **Abhängigkeit** des **Volumens** der **Temperatur** 69; **Refraction** des **Dampfes** gegen **Luft** 165; **Einw.** auf die **Spectra** **goldeter Körper** 172; **Bild.**, **Darst.** eines **Hydrates**, **gelbes** 520; **absoluter Siedep.** 1033.  
**Aethylätherhydrat** : **Darst.**, **Zus.** 878.  
**Aethylaldehyd** : siehe **Acetaldehyd**.  
**Aethyl-Alkohol** : **Refraction** des **Dampfes** gegen **Luft** 166; **Verh.** gegen **Säure** und **Acetonitril**, gegen **Salze** und  $\beta$ -**Naphtonitril** 340; **Einw.** von **Kali** auf ein **Gemisch** 340.

isomere 412; Verh. 518; Ester-  
514; Verh. gegen schweflige  
518, 887, gegen Chloramph 519;  
athalisches Vork. im Rohbenzin

allantoxinsäure: Eig., Verh. 862.  
amin: Elektricitätsleitung und  
tolyse 149; Bildungsweisen 486;  
620.

aminchlorhydrat, siehe chlor-  
erstoffe. Aethylamin.

aminjodid, siehe Jodäthylamin.  
amyl oxyd: Darst., Ueberführung  
omeres Amyljodid und Isopropyl-  
len 376.

amylsulfid: Siedep. 531.

anilin: Elektrolyse und Leitung

anthrachinon: Vork. eines Tri-  
ketivates (Frangulinsäure) 967.

bacillus: Unters., Identität mit  
llus subtilis, Züchtung, Verh.  
f.

ylbenzoesäure: Bild. 328.

benzol: Bromirung 384.

benzolkohl: Nichtbild. 628.

benzylacetessigsäure-Aethyläther:  
uel, Darst., Eig., Siedep. 743.

bromid: Bromirung 411; Chlo-  
ig 412; Verh. gegen Phenylhy-  
in 493.

camphen: Darst., Eig., Siedep.,  
G., Rotation 638.

cedrirt: Darst. 568 f.; Const.,  
l., Eig., Verh. 569.

chlorid: Bild. 215; Bromirung 409 f.

dimethylcarbinol: Esterbild. 515.

disulfid: Bild. 612, 837.

disulfoxyd: Verh. 837 f.; Const.

len: Kohlenwasserstoffe der Aethy-  
sihe und einige ihrer Derivate,  
ra. 26; Abweichung vom Boyle's-  
Gesetze bei 0° und 100° 42;  
hältniss der beiden sp. W. 74;  
ungscoefficient, sp. W., Wärme-  
mefähigkeit 75; Elektricitäts-  
erz beim Contact mit festen Kör-  
138, 139; Verh. gegen eine Lö-  
g von Bromwasserstoff in Essig-  
329; Darst., Verh. gegen glü-  
des Palladium 867; Darst. aus  
hyljodid, Verh. gegen Fluorbor 870,  
anUnterchlorigsäureanhydrid, Darst.

371; Verh. gegen Chlorbromlösung  
408; Einw. auf Trichlor- und Mono-  
chlorjod, Verhältniss zu Kohlenoxyd  
bei Einw. von Kali auf ein Gemisch  
von Bromoform und Alkohol 412;  
Bild. 519, 672, 884.

Aethylenalkohl: Verh. gegen Sulfuryl-  
chlorid 522, gegen Borchlorid 862;  
siehe Aethylenglycol.

Aethylenbromür: Darst. 371; Verh. ge-  
gen Aetzkalk 522.

Aethylenchlorbromür: Darst., Zus., Sie-  
dep., Verh. gegen Silberoxyd, Bild.  
eines Isomeren 412.

Aethylenchlorjodür: Bild. 412.

Aethylenchlorür: Bild. 412.

Aethylencyanhydrin: Darst., Umwandl.  
in Aethylenmilchsäure, Eig., sp. G.,  
Lösl., Verh. 696.

Aethylencyanür: Darst. 841 f.; Eig.,  
Reduction 342.

Aethyleneymol: Darst., Siedep., Eig. 395.

Aethylenäthylsulfid (Aethylschwefel-  
äthyl): Darst., Eig., Zus., Oxydations-  
product 538.

Aethylenäthylsulfon: Darst., Const.,  
Lösl., Eig., Schmelzp. 538.

Aethylenäthylsulfoxyd: Darst., Eig.,  
Const., Lösl. 538.

Aethylenedisulfosäure: isomere, Eig.,  
Bild. 838.

Aethylenglycol: Verh. gegen Borchlorid,  
Bild. 523; siehe Aethylenalkohl.

Aethylidenjodür: Verh. gegen Bromjod  
414.

Aethylenmilchsäure: versuchte Darst.  
695 f.

Aethylenmonoborat: Darst., Zus., Eig.,  
Lösl., Verh. 523.

Aethylenoxyd: polymeres, Bild. 523.

Aethylschwefeläthyl, siehe Aethylen-  
äthylsulfid.

Aethylfluorescein: Anw. zum Färben  
1186.

Aethylfluorid: vermuthliche Bild. 320.

Aethylglycoläther, siehe Aethoxa-  
cetsäureäther.

Aethylhomocinchonidin: Darst., Eig.,  
Schmelzp., Zus., Salse, Verh., Verb.  
mit Jodäthyl 879.

Aethylidenchlorid: Bromirung 410; Verh.  
gegen Jodaluminium 414.

Aethylidenjodür: Verh. gegen Chlorjod  
418.

- Aethyljodid**: Refraction des Dampfes gegen Luft 165; Verh. gegen Bleioxyd 867, gegen Brom 869, gegen Natron 520; Zers. durch Zink 870; Einw. auf Nitrosylsilber 489.
- Aethyljodidhomocinchonidin**: Darst., Zus., Lösl., Eig., Schmelzp. Verh. 878 f.
- Aethylmalonylchlorid**: Nichtbild. 868.
- Aethylmethyloacetessigsäther**: Verh. gegen Brom 729.
- m-Aethylmethylbenzol**: Bild. 984.
- p-Aethylmethylbenzol**: Bild. 984.
- Aethylmethylcarbinol**: Esterbild. 514.
- Aethylmethylketon**: Darst. 413.
- Aethylnaphtalin**: Bild. 984.
- Aethylnaphtylamin**: Darst., Zus. 751; Chlorhydrat. 752.
- Aethylxalylchlorid**: Verh. 782.
- Aethyloxybenzoesäure**: vermuthliche Bild., Zus., Baryumsalz 757.
- Aethyloxybuttersäure**: Darst., Eig., Salze, Aether 705.
- Aethyloxybuttersäure-Aethyläther**: Darst., Zus., Eig., Siedep. 705.
- Aethyloxybuttersäure-Methyläther**: Darst., Siedep. 705.
- Aethyloxybutyramid**: Zus., Darst., Eig., Schmelzp., Verh. 705.
- Aethyloxyvaleriansäure**: Darst., Salze 705.
- Aethyloxyvaleriansäure-Aethyläther**: Darst. 705.
- Aethylphenylsulfid**: Siedep. 581.
- Aethylpyrrol**: Zus., Darst., Siedep., Verh. 620 f.
- Aethylquecksilber**, siehe Quecksilber-äthyl.
- Aethylsalpetrige Säure**: Darst., Unters. 692.
- Aethylschwefelsäure**: Bild. 518, 887; siehe Aethylsulfosäure.
- Aethylschwefels. Baryum**: sp. G. 26; Lösungswärme 88; Verh. gegen Salzsäure 215, 887.
- Aethylschwefels. Kalium**: Verh. gegen Salzsäure 215, 887.
- Aethylsulfhydrat**: Einw. auf Diazosuccinylsäure, auf sauss. p-Diasophenol 488; Bild. 518; siehe Mercaptan.
- Aethylsulfid**: Bild. 488.
- Aethylsulfinsäure**: Bild. 887 f.
- Aethylsulfosäure**: Bild. 584, 684; siehe Aethylschwefelsäure.
- Aethylthiocarbamins. Aethylamin**: Verh. gegen Jod 356.
- m-Aethyltoluol**: Darst. 959.
- p-Aethyltoluol**: Verh. gegen Brom 490.
- Aethylvinyl**: Identität mit dem nach Wurtz dargestellten Methyläthyl 374.
- Aethylvinylbromür**: Siedep. Anw. zur Darst. von Dimethyläthylen 373.
- Aethylvinylcarbinol**: Esterbild. 514.
- Aetzkali**, siehe Kali.
- Aetzkalkien**, siehe Alkalien, caustische.
- Aetzfiguren**: der Alaune 2.
- Aetzkalk**: Einw. auf Soda in Lösung 1128.
- Aetznatron**, siehe Natron.
- Affinitätstabelle**: mehrerer Säuren 22.
- Agaricus atrotomentosus**: Vork. eines Dioxychinons 651 f.
- Agaricus bulbosus**: Vork. eines basischen Körpers 652.
- Agaricus integer**: Vork. eines basischen Körpers 652.
- Aggregatzustand**: Theorie der Annahmen der Aggregatzustände der Körper 28, 41.
- Aglait**: Begriff, Formel, Anal. 1263 f.
- Agriculturchemie**: Absorptionskraft des Bodens 1140 f. Fruchtbarkeit, Bodenbildung, Einw. der Phosphorsäure auf Calciumcarbonat und Merget, Kohlensäuregehalt der Luft, des Bodens 1142 f.; geeignetste Verbindungsform des Stickstoffs für die Gerste, Sauer des Bodens 1143 f.; Darst. von Kunstdünger, Potasche und Salpeter 1144.
- Ahorn**: Blätter 951.
- Ahornholz**: siehe Holz (Ahorn).
- Akanthit**: Krystallf. 1268.
- Äkmit**: Anal. 1251 f.; Vork. 1252.
- Alasin**: Bildungswärme der Verh. mit Natron, mit Salzsäure 96.
- Alantwurzel**: Inulin 925.
- Alaun**: Erk. im Mehl 1088, 1156.
- Alaune**: Aetzfiguren 2; Wachsen und Abschmelzen in Lösungen isomorpher Substanzen 5; Aufschließung 1084; Trennung der Alaune des Cäsiums, Rubidiums und Kaliums 1087 f.
- Albinismus**: pflanzlicher, Unters. 261.
- Albit**: Verh. 1198; Gehalt an Strontium und Baryum 1199; Vork. von Manganphosphaten 1230; sp. G., Schmelzgep., Darst., Schmelzbarkeit 1230;

h. G.; Anal. 1261 f.; Spaltungswinkel 1265; Krystallf., Beimengungen 1266.

bemin : Diffusion aus Pferdeblutserum 82; Darst. 983; Peptonisirung des Halseitens 985; Vork., Best. 983, Best. 973, 975 f.; Vork. 1018, 1080; Nachw. im Harn 1084; Best. in der Hefe 1158.

buminate : Einfluß auf das Glycogen der Leber 994; Versuch die Albuminate der Hefe zu verdauen 1029 f.; siehe Eiweißkörper.

buminkörper : Umwandl. der Albuminkörper in Milch und Käse in Fette 1145.

mmaroth : Absorptionsspectrum 178.

dehyd : Ursache der Bild. aus Acetylen 871, Bild. 412; Vork. im Aceton, Verh. gegen oxala. Diacetanamin und Alkohol 446; Einw. auf Pentabromresorcin 559, auf Pentaehlorresorcin 560; Verh. 1074; siehe Acetaldehyd. lehyd aus Rainfarnöl (Tanacetylhydr) : Darst., Formel 980.

lehydammioniak : Einw. auf Allophan-säure 615.

lehyde : Atomvolume, sp. G. 26; Verh. mit Fluorbor 320; aromatische, Verh. o-Diamine 454 f.; der Fett-säure, Einw. auf Amide 618 f.; auf Nuret, Allophan-säure, Guanidin, Acetylarnstoff 614; Verh. gegen Trichlor-silichsäure 689.

lehydrin : Spectrum 178 f.

lehydine : Begriff, Darst., Eig., Zus., Schmelzp. 454 f.; Darst. 456 f.

lehydoxydracylsäure : Umwandl. in laligenin-p-carbonsäure 787.

lehydoxyisophtalsäuren : Oxydation 103 f.

lehydo- $\alpha$ -Oxyisophtalsäure : Darst., Formel, Eig., Schmelzp., Verh., Lösl., optische Eig., Salze 802 f.

lehydo- $\beta$ -Oxyisophtalsäure : Darst., Formel, Eig., Schmelzp., Krystallf., Lösl., Verh., optische Eig., Salze 803.

lehydosalicylsäure : Umwandl. in -Oxymethylsalicylsäure 786; Bild. 87.

lehydosalicylsäure : Bild., Reduction 88, 802.

ol : Verh. beim Erhitzen 612.

ronkörner : der Samen von Lupinus arina, Eiweißkörper 982; Verh. 948.

Alge : Vork. im Mehl 1156.

Alizarin : Absorptionsspectrum 178 f.; Halogenderivate 602 f.; Verh. gegen Ammoniak 658 f.; Nichtbild. 661, 816; Verh. 662; Verh. gegen Nitro-sulfosäure 667; Bild. 816f.; als Indica-tor für die Alkalimetrie 1055; Fär-bung von Pflanzenfaser mit Alizarin 1178; künstliche Darst. 1187 f.; Ni-trirung 1190 f.; Alizarinblau, Un-terseh. des künstlichen vom natür-lichen 1191 f.; Lacke 1192.

$\beta$ -Alizarinamid, siehe  $\beta$ -Amidoerythro-oxyanthrachinon.

Alizarinblau : aus Nitroalizarin und Gly-cerin, Eig., Verh. 605; Zus., Lösl., Schmelzp., Eig., Salze, Reduction, Verh. 606; Umwandl. in zwei Amido-alizarine 667; Darst. 1191 f.; Eig., Lösl., Lacke, Beizen, Anw. zum Fär-ben, Reduction 1192.

Alizarincarbon-säure, siehe Dioxyanthra-chinoncarbon-säure.

Alizarinorange, siehe Nitroalizarin.

Alizarinpurpursulfosäure : Darst., Eig., Lösl., Reactionen 662 f.

Alizarinsulfosäure : vermuthliche Bild., Eig., Darst., Reactionen 662 f.

Alkalien : Verh. zu Wasserstoffhyper-oxyd 200; Best. in Pflansenaschen 1058; Verh. der Hydrate gegen Zink 1108; caustische, Gewg. 1124 f., 1127; Alkaliindustrie 1125 f.; Ein-fluß auf die Fruchtbarkeit des Bo-dens 1142.

Alkalimetrie : neue Indicatoren 554, 1055.

Alkalisalse : Wirk. des Gladstone-Tribe'schen Kupfer-Zink-Elementes 158 f.

Alkalisulfate : Einfluß auf die Lösl. von schwefels. Silber in Wasser 61.

Alkaloide : feste Pflanzenalkaloide, Einw. auf Aldehyde 615; Reactionen, opti-sche Unters., Schmelzp. und Ver-fächtigungs-punkt 871; der China-rinden, Menge in den Cinchonaarten, Unters. in der Rinde von Cinchona pubescens 874; der Aconitarten 904; des Sabadillasamens 905 f., 909 f.; aus Veratrum album und Lobellianum 908 f.; Nachw. in Cadavern 917; aus Urechitis suberosa 974 f.; des Timbo-baumes 976; Reagens 1069; Verh.



- 1078; Reactionen 1081 f.; Verh. einiger Körper bei der Best. der Alkaloide nach Dragendorff 1082 f.; Leichenalkaloïd 1084; Verh. 1094.
- Alkohol** : sp. G. der Gemische mit Wasser 27; Diffusion der Kohlensäure durch Alkohol 46; Diffusionscoëfficient für Kohlensäure und Alkohol 49; Elektrolyse und Leitung 148; Einfluß auf die Spectren gelöster Körper 177 f.; Verh. gegen Chromsäure 274; Oxydation durch übermangans. Kalium 275; absoluter, Einw. mit Chlorkohlensäureäther auf Kaliumcyanat 674; aus ätherischem Rainfarnöl, Darst., Formel, aus Baldrianöl, Darst., Formel 980; Bild. 1014 f.; Bild. in Pflanzen 1017; Vork. 1080; Fehlen bei der sauren Milchgährung 1082; Erk., Nachw. von Wasser darin 1074; Best. im Wein 1089; Denaturirung 1156; Verh. beim Umschlagen des Weines 1161.
- Alkohole** : isomere und ihre Derivate, Unters. 26; einatomige, Spannkraft der Dämpfe aus Gemischen von Alkohol und Wasser 88; Umwandl. in Aether 513 f.; der Fettreihe, Bild., Vork. im Kartoffelfuselöl 513; primäre und secundäre, Esterbild. 514 f.; tertiäre, Bild. der Aether 515; gesättigte, Esterbild. mit organischen Säuren 516 f.; Verh. gegen wasserfreie Oxalsäure 517; mehratomige, Verh. gegen Borax und Borsäure 517 f., gegen schweflige Säure 518; Verh. 837; Bild. höherer 1018; Industrie 1184.
- Alkohollampe** : Flammentemperatur 117.
- Alkoholradicale** : elektrische Leitung 149; Verh. der Halogenverbb. gegen Bleioxyd 867.
- Alkoholsäuren** aus Salicylsäure und p-Oxybenzoesäure : Darst., Unters. 786.
- Alkylhalogenverbindungen** der Chinabasen : Verh. 879.
- Alkyljodide**, siehe Jodalkyle.
- Alkyljodür** : Bild. 767.
- Allanit** : Verwitterung 1288.
- Allantoïn** : Const. 363; Vork. im Hundeharn 1001.
- Allantoïnsäure** : Darst., Verh. 362.
- Allantoïns. Salse** : Verh. gegen Essigsäure, Darst. 362.
- Allantoxaldin** : Zus., Bild., Darst., Eig. Verh. 363; Verh., Darst. von Salsen Formel 368.
- Allantoxaldinkalium** : Zus. 363.
- Allantoxaldinsilber** : Zus. 363.
- Allantoxansäure** : Basicität, Salse 363; Bild., Formel 368.
- Allantoxansäure-Aethyläther** (saure), siehe Aethylallantoxansäure.
- Allantoxans. Kalium** : Reduction 363; saures, Verh. gegen Wasser 362.
- Allantoxans. Salse** : Eig., Darst., Verh. 362.
- Allantursäure** : Bild. 362.
- Allophansäure** : Verh. gegen Aldehyde gegen Aldehydammoniak 614.
- Allophansäure-Aether** : Darst. 674.
- Alloxantin** : Darst. 361.
- Allylacetone** : Verh. gegen Phosphortachlorid 380; Verh. gegen Natrium 627.
- Allylalkohol** : Esterbild. 514; Bild.
- Allylalkoholdibromür** : Verh. gegen Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam 407; Verh. 672.
- Allylamin** : Elektrolyse und Leitung 149.
- o-Allylanisol** : Darst., Siedep., sp. G. 582.
- p-Allylanisol** : Siedep., sp. G. 582.
- Allylbenzol** : vermuthliche Bild. 582.
- Allylbromid** : Verh. gegen Brom 582; gegen Chlorbromlösung 406; Darst., Umwandl. in Trimethylenbromür 582.
- Allylchlorid** : Umwandl. in Dichloräthylallyl 409.
- Allyldiäthylcarbinol** : Esterbildung 582.
- Allyldimethylcarbinol** : Verh. gegen verdünnte Schwefelsäure 380; Esterbild. 515.
- Allyldipropylcarbinol** : Verh. gegen verdünnte Schwefelsäure 380; Esterbild. 515.
- Allylen** : Refraction gegen Luft 100.
- Allylenhexabromür** : Darst. 380.
- Allylentetrabromür** : Darst. 380.
- Allylisopropylalkohol** : Darst., Siedep., sp. G., Bromderivat, Acetat 627.
- Allyltrimethylammoniumjodid** : Verh. 879.
- Allylverbindungen** : elektrische Leitung 149.
- Almandin** : Verh. 1196.
- Alcacia macrochina** : Bitter 951.

stonamin, siehe Alstonin.

stonia constricta : Unters. 892 f.

stonia scholaris : Vork. von Ditaïn 891 f.

stonia spectabilis (Poolé) : Alkaloid 892.

stoniarinde : Unters. des sog. Alstonins 869.

stonin (Alstonamin) : Vork., Zus. 892; Vork., Unters., Darst. 893 f.; Eig., Lösl., Schmelzp., optische Eig. 894; Zus. 969.

uminate von Calcium und Magnesium : lzw. 1118 f.

uminit : Vork. 1224; Anal. 1225.

uminium : Wärmeentwicklung mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod 106; Vork. in der Sonnenatmosphäre 185 f.; educierende Wirk. des durch dasselbe abgeschiedenen Wasserstoffs 193 f.; Einw. auf Magnesia 240; Verh. gegen Quecksilber, gegen Platin, Silber und Zinn, eigenthümliche Oxydation 244 f.; Legirungen mit Gallium 251; Darst. zu Salindres, Legirungen 1106; Legirung mit Gallium 1107; Menge in Ultramarin 1178.

miniumamalgam : Oxydation 244 f.

miniumflamme : Eig. 160.

miniumhydrat : Verh. 727.

miniummethyl : elektrische Leitung 49.

miniumoxyd : Bildungswärme aus den Elementen 106.

miniumsalse : Bedeutung für Pflanzen 940.

miniumverbindungen : Wärmeentwicklungen bei der Bild. 106.

nia-Gelbbeeren, siehe Rhamnus insectorius.

niensäure : relative Affinität 29; Abziehung von Kali, Natron und Ammoniak aus ameisens. Salzen durch Chlorsäure, Milchsäure, Essigsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Abziehung von Kali, Natron und Ammoniak aus ihren propions. und weizens. Salzen durch Ameisensäure 9; Spannkraft der Dämpfe aus ihren wässrigen Lösungen 89; Verh. gegen Phosphor und Schwefel 224; Einw. auf o-Phenylendiamin, auf m-Phenylendiamin und p-Phenylendiamin 470; Bild. 517, 596; Einw. auf Penta-

bromresorcin 559, auf Pentachlorresorcin 560; Vork. 674; Verh. gegen Brom 675 f.; Gewg. 1185; Vork. in Pflanzen 1086; Einw. auf Mineralien 1197.

Ameisensäure-Aethyläther : Refraction des Dampfes gegen Luft 166; Bild. 339.

Ameisensäure-Borneoläther : Vork., Formel 980.

Ameisensäure-Methyläther : Bild. 517.

Ameisensäure-Octyläther : Bild., Siedep. 517.

Ameisens. Cer : Lösl. 255.

Ameisens. Didym : Lösl. 255.

Ameisens. Erbium : Lösl., Verh. 255.

Ameisens. Kobalt : sp. G. 25.

Ameisens. Lanthan : Lösl. 255.

Ameisens. Natrium : als Kryogen, Kryohydrat 56.

Ameisens. Nickel : sp. G. 25.

Ameisens. Philippium : Farbe, Eig., Krystallf., Lösl. 257.

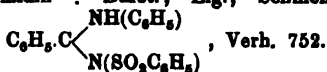
Ameisens. Terbium : Anal., Eig., Verh., Lösl. 256.

Ameisens. Ytterbium : Zus., Lösl., Eig., Verh. 261.

Ameisens. Yttrium : Lösl., Verh. 255; Lösl. 258.

Amide : Elektrolyse und Leitung 149; Umwandl. in Nitrile 686; Vork. 961.

Amidin : Darst., Eig., Schmelzp.,



Amidine : einbasischer organischer Säuren 744 f.

Amidoacetophenon (syropöses) : Verh. 628.

Amidoacetophenon (festes) : Eig., Schmelzp., Verh., Lösl., Chlorhydrat 628.

Amidoalizarin, siehe Anthrapurpuramid.

Amidoalizarine : Darst., Lösl. 667.

Amidoarachinsäure : Siedep., Zus., Darst. 788 f.; Verh. 789.

Amidoazobenzol : Darst. 458; Darst., Chlorhydrat 469.

Amidobenzoesäure : aus citronengelber Nitrobenzoesäure Umwandl. in Diazo- und Oxybenzoesäure 757; Bild. 774, 792.

m-Amidobenzoesäure : Verbindungswärme mit Natron 95; Verh. gegen

- Chlorjod 451, gegen *Parfuro*, gegen andere Aldehyde 615; Verh. 758; Verh. gegen Cyan 756.
- o-Amidobenzoesäure : Verh. 758; Verh. gegen Cyan 756.
- p-Amidobenzoesäure : Verh. gegen Chlorjod 451; Verh. 758.
- Amidobenzoesäuren : isomere, Verh. 752.
- Amidobenzoesäure-Aethyläther : Bild. 774.
- m-Amidobenzoesäurepercyanid : Bild., Const., Eig. 756.
- m-Amidobenzolsulfosäure : Bild. 486.
- Amidobuttersäure : Bild., Darst. 444.
- β-Amidobuttersäureamid : Darst., Chloroplatinat 704.
- Amidocaprinsäure, siehe *Leucin*.
- Amidocaprinsäureanhydrid, siehe *Leucin*-anhydrid.
- Amidodessoxybenzoesäure : Darst., Zus., Schmelzp. 638.
- Amidodibromsulfobenzoesäure : Bild. 841 f.
- Amidodiiimidonaphtol : Zus., Darst., Eig., Lösl., Verh. 602.
- Amidodiiimidoresorcin : Umwandl. in ein *Trioxychinon* 652.
- Amidoerythroxyanthrachinon : Lösl., Bild. 658 f.
- β-Amidoerythroxyanthrachinon (β-Alizarinamid) : Darst., Eig. 659; Verh., Lösl., Salze 660.
- β-Amidoerythroxyanthrachinonsulfosäure : Eig. 663; Reactionen, Verh. 664.
- Amidoessigsäure : Zersetzungswärme bei der Einw. von Salzsäure, Bildungswärme der salz. Verh., Zersetzungswärme der letzteren durch Natron; Lösungswärme, Verbindungswärme mit Natron 95.
- Amidofisobutylameisensäure (Isopropylglyocoll) : Verh. 716.
- α-Amidomesitylensäure : Darst., Eig., Schmelzp. 794, 797; Umwandl. in m-Xylidin 795; Umwandl. in Oxy-mesitylensäure 797.
- β-Amidomesitylensäure : Schmelzp. 794; Umwandl. in m-Xylidin 795.
- δ-Amidonaphtalinsulfosäure : Eig. 857.
- Amidoxyanthrachinon : Bild., Lösl. 658; Unters. 659.
- Amidoxyanthrachinonsulfosäure : Eig. 663; Reactionen, Verh. 664.
- o-Amidophenetol : Bild. 502.
- p-Amidophenetol : Bild., Darst. 502.
- Amidophenol : Verh. gegen *Parfuro* 615.
- m-Amidophenol : Salze 547.
- o-Amidophenol : Verh. gegen *Chlorsinn* 505.
- Amidophenolsulfosäure : Bild. 485.
- Amidophenyllessigsäure : Umwandl. in *Oxindol* 508.
- o-Amidophenyllessigsäureanhydrid, siehe *Oxindol*.
- Amidophtalsäure : Verh. der salz. mit *Chlorsinn* 791 f.
- Amidopiperonylsäure : Darst., Verh. 778.
- Amidoresorcin : Bild. 486.
- Amidosäuren : der *Kartoffeln* 961; aromatische, Verh. 1073.
- Amidosalicylsäure : Verh. gegen *Parfuro* 615.
- m-Amidosulfobenzoesäure : Bromirung 840.
- Amidosulfo-p-brombenzoesäure (Sulfo-p-brombensamid) : Schmelzp., Baryumsalz, Aether, Eig. 848.
- Amidosulfo-p-brombenzoesäure-Aethyläther : Formel, Eig., Schmelzp. 848.
- Amidosulfosäure : Darst., Eig., Krystallf., Verh., Salze 211.
- Amidotetrabrombenzolsulfosäure : Darst., Zus., Salze 845.
- Amidothymol aus *Campher* : Darst., Eig., Schmelzp. 587.
- Amidotoluylsäure aus *Cymol* : Darst., Schmelzp., Umwandl. in *Oxytoluylsäure* 785.
- Amidotributylactid : Nebenproducte bei der Bild. aus *Blausäure* und salz. *Diacetonamin* 444; Verh. gegen salpetrige Säure, *Structur* 445.
- Amidotrimethylbutylactid : Verh. gegen *Barytlösung*, Bild. 443, 444.
- Amidotrimethylbutylactinsäure, siehe *Amidotrimethyloxybuttersäure*.
- Amidotrimethylbutylactinsäure *Kupfer* : Darst., Eig., Zus., Lösl., Krystallf. 448; Darst. 444.
- Amidotrimethyloxybuttersäure : Darst., Eig., Lösl., Krystallf., Verh., Formel 448.
- Amidotrimethyloxybuttersäure Silber : Eig. 448.
- Amidotrimethyloxybutyronitril (Nitril *diacetonamin*) : Bild., Formel, Eig.

- Verh. gegen Salzsäure, gegen Barythdrat 444.
- Amidodimethyloxypropylocarbylamin (Carbylodiacetonamin): Bild., Eig. 444; Verh. gegen Salzsäure 445.
- Amidoveratrinsäure-Aethyläther: Darst., 769; Eig., Schmelzp. 770.
- Amidverbindungen: Darst. aus Nitroverbindungen 829 f.; des Diphenyls 475 f.; Best. organischer 1073.
- Amine: Elektrizitätsleitung und Elektrolyse 149, 150.
- Amine, aromatische: Verh. gegen Chlorjod 448 f.; Verbb. mit Quecksilberchlorid, Anw. zur Darst. von Farbstoffen 452 f.; Verh. der secundären gegen Salpetersäure 458; Umwandl. der tertiären Monocamine in blaue Farbstoffe 1179 f.
- Ammelid: Bild. 847.
- Ammonbromoxytyrosinsäure: Darst. 984.
- Ammoniak: Volumänderung bei der Neutralisation durch Säuren 27; Verhältnisse der beiden sp. W. 74; Reibungscoefficient, sp. W., Wärmeleitungsfähigkeit 75; Verbindungswärme der Verb. mit Metallchloriden 97; elektrische Leitung 149, 150; Bild. aus Amygdalin 152; Refraction gegen Luft 165; Einfluss auf die Absorptionsspectren gelöster Stoffe 180; Verbrennung von Sauerstoff in dem Gase 190; Einw. auf Tetra- und Pentathionsäure 206; Vertheilung in der Atmosphäre 217; Reduction von übermangane. Kalium 276; Bedeutung für die Pflanzen 940; Uebergang in Harnstoff im Thierkörper 992 f., in Harnsäure 998; Bild. 1041; Best. im Wasser 1042; Best. nach Knop 1046 f.; Anw. zur synthetischen Darst. von Rhodan- und Ferrocyanverbindungen 1123 f.; Regenerirung 1125; Gewg. von schwefels. Ammonium 1126; Anw. 1164; Gewg. aus dem bei der Reinigung des Leuchtgases benutzten Eisenoxydhydrat, Anw. 1165; im Meerwasser, in den Absätzen des Meerwassers 1292 f.; in Mineralquellen 1298; siehe Salmiakgeist.
- Ammoniakalaun, siehe schwefels. Aluminium-Ammonium.
- Ammoniak: Äthylirte, Bild. 837.
- Ammoniak-Eisen-Alaun: Actafiguren 2; siehe schwefels. Eisen-Ammonium.
- Ammoniakgummihars: aus Marokko 983.
- Ammoniak soda: Gewg. 1119.
- Ammoniak-Thonerde-Alaun: Actafiguren 2.
- Ammoniumbasen: Verh. 1078.
- Ammoniumbromat-Quecksilberchlorid: sp. G. 25.
- Ammoniumfluoroxovanadate: Darst., Eig., Zus. 298, 299.
- Ammoniumoxydhydrat: Neutralisationswärme 94.
- Ammoniumsalse: Dissociation 128; Vork. 218 f.; Verh. gegen unterbromige Alkalien 219; Umwandl. in Nitrite und Nitrate 222; Bild. aus toskanischem Gabbro 280; Verh. gegen unterchlorige und unterbromige Säure 352; Zers. durch Pilze 1022; Einw. auf Zink 1108.
- Ammoniumsulfhydrat: Bildungswärme 99.
- Ammoniumtetranitrodiphenylharnstoff: Dissociation 854.
- Ammoniumverbindungen: Leitungswiderstand verdünnter Lösungen 141 f.
- Ampelopsis hederacea: Unters. der Blätter 953; Verh. der Blätter 991.
- Amphibolit: dioritischer, Vork. 1285; Anal. 1285 f.
- Amydalin: Elektrolyse 152; Verh. 818; Zers. 929.
- Amylalkohol: Einfluss auf die Spectra gelöster Stoffe 177 f.; Vork. im käuflichen Chloroform 412; Verh. 837.
- Amylalkohol (Gährungsamylalkohol): Quantität in 4 Liter Kartoffelfuselöl 518; Verh. gegen schweflige Säure 518.
- Amylalkohol, rechtsdrehender: Unters. 525.
- Amylamin: Elektrolyse und Leitung 149.
- Amylen: elektrische Leitung 149; Refraction des Dampfes gegen Luft 166; Verh. gegen salpetrige Säure 329; Verh. eines Gemenges mit Methyljodid gegen Bleioxyd 366; Darst. 867, 875, 733; des Diäthylcarbinols, Verh. gegen Jodwasserstoff 374; Bild., Siedep. 517; Oxydationsproducte 526; Bild. 884.
- Amylenbromür: Unters. des daraus bereiteten Isopropylacetylens 374.
- Amylenglycol: Oxydationsproducte 526.
- Amylenoxyd: vermuthliche Bild. 374.

- Amylenwasserstoff**: Refraction des Dampfes gegen Luft 166.
- Amylglycol**: Zers. beim Erhitzen 409.
- Amyljodid**: vom Rotationsvermögen  $+0,6^\circ$  in solches von  $0,07^\circ$  376.
- Amylschwefels. Baryum**: sp. G. 26.
- Amylon**: Vork., Best. 966; siehe Amylum und Stärke.
- Amylum**: Bild. im Roggensamen 946 f.
- Amyrin**: Mutterlauge von der Darst. 983 f.
- Anaerobiose**: Widerlegung 1021 f.
- Anästhesie**: Erzielung 1007.
- Analeim**: Verh. 1198.
- Analyse**: spectrometrische, Anw. sur Best. hoher Temperaturen 67.
- Anatas**: atomistische Structur 1199.
- Andesin**: sp. G., Zwillinge 1260; Anal. 1261 f.; Spaltungswinkel 1265.
- Andesit**: Anal. 1287; Augitandesit 1288.
- Anemometer**: sur Indication des Gasstromes 1096.
- Aneroïdbarometer**: mit Spiegelablesung, Beschreibung 1095.
- Anethol**: Verh. 819, gegen salpetrige Säure 829, gegen Fluorbor 587.
- Angelicasäure**, Vork., Unters. 674; Const., versuchte Darst. 714; aus der Valeriansäure, aus Gährungsamylalkohol 716 f.; Eig., Krystallf., Schmelzp., Baryumsals, Bild., Const. 717; Gewg. 1185.
- Angusturarinde**: Alkaloïde 918.
- Anhydride organischer Säuren**: Elektrizitätsleitung und Elektrolyse 148; Leitungsvermögen 150.
- Anhydrobenzamidotoluylsäure**: Darst., Formel, Lösl., Eig., Schmelzp., Salze, Aethyläther 781.
- Anhydrotoluylidamidobenzol**: Oxydationsproduct 781 f.
- Anhydrotolylketamin**: Darst., Eig., Formel 781; Lösl., Schmelzp., Chlorhydrat 782.
- Anhydrovaleryldiamidotoluol**: Darst., Formel, Eig., Schmelzp., Lösl. 680 f.
- Anilbrenstraubensäure**: Lösl., Verh. 832 f.
- Anilglyoxyls. Anilin**: Darst. eines ebenso zusammengesetzten Körpers 691.
- Anilin**: Bild. 192; Einw. auf xanthogens. Kalium 859, auf Diphenylnitrosoamin 458, auf Cholesterylchlorür 459 f.; Verh. gegen Halogenschwefelverbindungen 460 f., gegen Kobaltchlorür 461, gegen Thionylechlorid, Chlorierung 462; Umwandl. in Anilinschwarz durch oxydirende Metalloxyde 468; Verh. gegen Nitroxylschwefelsäure 468, gegen Cyankalium und Benzaldehyd 476, gegen Benzalchlorid 482, gegen Pentabromresorcin 560, - gegen Glyoxal 618; Einw. auf Butylchloraledehydhydrat 618; Verh. gegen Glyoxylsäure 691; Einw. auf Sebacylsäure 785, auf Cholesterin 1007; Geschichte der Fabrikation 1170; Färbung von Pflanzenfaser mit Anilin 1173; Verh. mit Pikramid, siehe Pikramid-Anilin.
- Aniline**: methylirte, über deren Anwendbarkeit sur Darst. von Farbstoffen, Darst., Verh. 469.
- Anilinblau**: in alkoholischer Lösung, Dispersion 168 f.; Absorptionsspectrum 178 f.
- Aniligrün**: Absorptionsspectrum 177.
- Anilinjodhydrat**: Bild., Lösl. 356.
- Anilinjodid**, siehe Jodanilin.
- Anilinschwarz**: Verh. der Salze gegen Wasser und beim Trocknen, Platindoppelsalz, Beimengung des rohen, Reduction 467 f.; vermuthliches Chromat der Base des Anilinschwarz, Darst., Verbb. mit Metalloxyden 468.
- Aniluvitoninsäure**: Darst., Zus., Eig., Lösl., Schmelzp., Verh., Salze 833 f.; Reduction 834.
- Anisaldehyd**: Bild. 819; Verh. gegen o-Phenylendiaminchlorhydrat 456.
- Anisol**: Derivate 582; Bild. 587; vermuthliche Bild. 984.
- Ankerit**: Verh. gegen Citronensäure 1198.
- Anorthit (Lepolith)**: sp. G., Zwillinge, Schmelzbarkeit, Darst. 1260; sp. G., Anal. 1261 f.; Spaltungswinkel, 1265; Anal. 1266 f.; Vork. 1267.
- Anorthitolivinfels**: von Skurruvavala, Zus. des Olivins 1239.
- Anthophyllit**: anthophyllitähnliche Herblende 1249.
- Anthracen**: Siedep. 86, 67; Fluorescenz der alkoholischen Lösung 162; Unters. des rohen 397 f.; Halogenderivate 424 f.; Umwandl. in Anthrarufin 618; Bild. 681; Umwandl. in eine Disulfosäure 857; Nachw. eines Fluorengehaltes 1078; Oxydation, Anw. des bei der Oxydation des Anthracens entstehenden

en Chromalauns 1184; Production, gewg. 1171 f.; technische Gewg. 187 f.; Verarbeitung 1188 f.  
bracen, amidirtes : als Reaction auf Iokstoffs 1086.

bracendisulfosäure : Umwandl. in Anthracin 667; Darst., Salze, Eig., Lsg. 857; Bild. 858; Darst. zweier, umwandl. in zwei Dioxyanthracene 89.

bracenhydrochinonhydrat : aus Chlorsarin, Oxydationsproduct 611.

bracen- $\alpha$ -Monochlordinitrobenzol : Lichtbild. 488.

bracenmonosulfosäure : Nichtbild. 58.

brachinon : Dampfspannung 40; Siedep. 67; Verh. gegen Aetzkalk 681; Chloride 655 f.; Bromderivate 56 f.; Nichtbild. 816; Nachw. 1079; Oxydation 1134; technische Gewg. 188 f.; Verarbeitung 1189; Bild. 1191.

brachinoncarbonsäure : Darst. 668; als Methylanthracen, Formel, Darst., Lsg., Eig., Schmelzp., Verb. 815 f.

brachinondisulfosäuren : Verh. 660 f.  
brachinondisulfos. Natrium : technische Gewg., Umsetzung zu Alizarin 189 f.

brachinonmonosulfos. Natrium : technische Gewg., Umwandl. in Alizarin 189 f.

brachinonsulfos. Natrium : Verschmelzung 1187.

braflavinsäure : Identität mit  $\beta$ -Anthrachinon und Anthraxanthinsäure 7; Bild. 660; Umwandl. in Flavoxypurin 662; Darst. 665.

braflavon : Unters. 611, 657.

thraflavon : Identität mit Anthraxanthinsäure und Anthraflavinsäure, Darst. 657; Verh., Verb. 658.

ranilsäure : Bild. 755; Verh. 756, gegen Phthalsäure 790.

rapurpuramid (Amidoalizarin) : Darst., Eig., Zus., 611; Darst., Unters. 9 f.

rapurpurin : Verh. gegen Ammoniak 1; Bild. 661, 664; Verh. gegen Ammoniak 669 f., gegen salpetrige Säure 670; siehe Isopurpurin.

rarufin : Bild., Darst., Eig., Schmelzp., Lsg., Krystallf., optische Eig. 608; rh. 609; (Dioxyanthracinon), Bild.,

Darst. aus Anthracen 610; Bild., Darst. 665; Schmelzp., Krystallf., Eig. 666; optische Eig., Lsg. 666 f.; Verh., Diacetat, Darst., Salze 667; Darst. der entsprechenden Anthracendisulfosäure 857; Identität des aus Anthracen dargestellten mit den von Schunck und Römer beschriebenen Substanzen 858.  
Anthraxanthinsäure : Unters., Identität mit  $\beta$ -Anthrachinon und Anthraflavinsäure 657.

Antimon : Atomgewicht 8, 9; Spectrum 174; Legirungen mit Arsen 282; Atomgewicht 295; Trennung von Arsen 1050 f.; Best. in Erzen 1052; elektrolytische Best. 1067; Entfernung aus Zinn 1111; Einfluss eines Antimongehalts auf die Eig. von Goldlegirungen 1114; Vork. in den Mineralien der Silicatgesteine 1281.

Antimonamalgam (quecksilberreiches) : Impulsion elektrolytischer Flüssigkeiten in Contact damit 154.

Antimonarsenit : Zus., Darst., sp. G. 282.

Antimonglanz : Verh. gegen Citronensäure 1198.

Antimonoxyd : Verh. gegen Aluminium 1051.

Antimonsäure : Verh. gegen Aluminium 1051.

Antimontrijodid : Siedep. 86.

Antimonwasserstoff : Reduction von übermangans. Kalium 276; Best., Trennung von Arsenwasserstoff 1050; Bild. 1051.

Anziehungskraft : Natur 28.

Apatit : Vork. von Didym, Cer und Lanthan 245; Verh. gegen Citronensäure 1198; Vork. 1228.

Apfelsinenschalen : Anw. des Farbstoffes als Indicator für die Alkalimetrie 1056.

Apoaconin : Darst., Formel, Chlorhydrat, Const. 908.

Apoaconitin : Bild., Formel, Salze, Schmelzp., Const. 908.

Apospseudoaconin : Bild., Zus., 901; Const. 902.

Apospseudoaconitin : Bild. 899, 901; Darst., Eig., Lsg., Zus., Salze 901; Const. 902.

Apophyllit : Erk. mit dem Lössrohr 1040; Verh. 1198.

Apparate : zur Ermittlung des sp. G. fester Körper 24; für fractionirte Destillation unter vermindertem Druck 40; zu Verdichtungsversuchen von Gasen 41, 42; zur Unters. der Transpiration von Dämpfen 44; zur Best. geringer Dampfspannungen 58; Luftbäder, Argand-Brenner mit Leuchtgas, optische Grade 68; Lampe, Bunsen'sche, Messung der Flammentemperatur 116; Flammentemperaturen eines Stearinlichtes, einer Locatellilampe, einer Petroleumlampe, einer Alkohollampe 117; Moderaturlampe, spectrometrische Unters. des Lichts, Calorimeter 159; Polarskop, neues 166; Skala für Taschenspectroskope, Spectroskop, neues geradsichtiges 169; zur constanten Chlorentbindung 213; Gasmessapparat von Coquillion (Grisoümbre), Princip 367; Nitrometer von Lesage, Tropfinstrument zur Best. der Schwefelsäure, Apparate zur Best. von Ammoniak nach Knop 1046; neue Mostwaage 1090; zur Best. des Schmelzp. der Fette 1092; Controlbarometer, Aneroidbarometer mit Spiegelablesung, signalisirendes und selbstregistrirendes Gefäßbarometer, Glycerinbarometer, Kathetometer, Wärmeregulator für Trockenapparate, selbstthätiger Thermoregulator, Quecksilberluftpumpe, hydrodynamische Luftpumpe, Urmaße und Übergewichte, Meßapparat für das Laboratorium-Spectroskop 1095; Lëthrohrblasebalg, Extraction von Filter, bewegliche Spritzflaschenspitze, Glaswolle zum Filtriren, Bürettenträger, Klemmen, Gebläselampen, Bürette für Gasanalysen, Exsiccatorenaufsatz, Infundirapparat, U-förmiges Rohr zum Trocknen von Gasen, Anemometer zur Indication des Gasstromes 1096; Absorptionsapparat für Gase, zur Best. der Luftfeuchtigkeit, zur indirecten Best. der Kohlensäure, Aenderung am Will-Varrentrapp'schen Apparat, neues Saccharometer, Lactoskop, Spectrophotometer 1097; Fabrikation wissenschaftlicher Apparate 1184; zur Werthbestimmung der Milch 1145.

Arabinsäure : Spaltungsproducte 922; vermuthetes Vork. 966, 975.

Arachinacetanhydrid : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Verh. 788.

Arachinsäure : Schmelzp., Sahn, Destivate, Verh. 788.

Arachinvalerianhydrid : Zus., Darst., Schmelzp. 788.

Arachylchlorid : Zus., Darst., Eig., Schmelzp., Verh. 788.

Aräometer : 24.

Aragonit : optische Constanten 162.

Arbeit : mechanische, Gewg. durch Zufusion von Gasen 64.

Arctisches Seewasser, siehe Wasser, natürlich vorkommendes.

Argand-Brenner, siehe Apparate.

Aromatische Verbindungen : Bildung der Isomeren 382.

Arrarobapulver, siehe Gaspulver.

Arsen : Spectrum 174; Bild. 192; Vork. gegen Metalle, gegen Goldschmelze, gegen Kupfersalzlösung 231 f., gegen Zink, gegen Eisen, gegen Wismuth 282; Magnesia als Gegengift 1092; Trennung von Antimon 1050 f.; von anderen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen 1051 f., Wismuth-entbindung mit Sauerstoff, Chlor, Jod und Jod 1078; Entfernung aus Gold 1111; Einfluß eines Arsengehaltes auf die Eig. von Goldlegirungen 1092; Verh. des Arsens beim Bleichproceß 1121 f.; Uebergang in Produkte der Sodafabrikation 1092; Vork. im Stärkesucker und 1148.

Arsenargentit : Begriff, Vork., Bild. 1204.

Arsenchlorür : Bild. aus dem Arsenchlorid 109.

Arsendiaulfid, siehe Realgar.

Arsenide (natürlich vorkommende) : Arsenargentit, Speiskobalt 1204.

Arsenige Säure : Bild. aus Jodarsen durch Einw. von Sauerstoff 1055; aus Arsentrijodid 108, aus Arsenarsulfid, Wirk. auf Arsenchlorid 109; Reduktion 192; Verh. gegen Ammoniak 220; leichte Sublimation 109; Umwandl. in Arsenwasserstoff 109; Verh. 1121 f.

Arsenigsäure-Anhydrid : Elektrolyse, Elektrolyse 148.

Arsenigs. Didym : Zus., Eig. 205.

Arsenigs. Kupfer : Verh. gegen Kalium 231.

Arsenigs. Lanthan : Zus., Eig. 205.

Arsenigs. Silber : Reduction 109; Verh. gegen Ammoniak und 231.

gallure 307 f.; saures, Lösl. 1060; sutrales, Lösl. 1060.

salze: Verh. 1198; Krystallf., Zus., Erweichungen mit Eisenkies 1204 f. sametalle, siehe Arsenide.

snoxybromür: Bild. aus Arsen-tri-romid 108.

snoxychlorür (complexes): Bild. aus zentrichlorid 108; Zers. in Arsen-chlorür und Arsensäure 109.

snoxyesulfür: Bild. 125.

mo-Sulfuride (natürlich vorkommen-): Arsenkiese 1204 f.

makure: als Kryogen, Kryohydrat; Bild. aus dem Oxychlorid 109; Ichtbild. bei der Dissociation des pentasulfids 125; volumetrische est., Verh. gegen Schwefelwasser-off 1050 f.; Umwandl. in Arsenwas-erstoff 1051; Vork. in der Schwefel-are 1122.

ms. Blei: Verh. gegen Cyankalium 11.

ms. Cadmium: Verh. gegen Cyan-ium 232.

ms. Didym: Zus., Eig. 248.

ms. Eisen: Verh. gegen Cyankalium 12.

ms. Lanthan: Zus., Eig. 250.

ms. Magnesium-Ammonium: Verh. 51.

ms. Nickel: Verh. gegen Cyan-ium 231 f.

ms. Salze: natürlich vorkommende, lamin 1134 f.; Lavendulan, Ekde-it 1235 f.

nachswefelbrom-Schwefelbrom: urst., Eig. 210.

ntrijodid: Siedep. 86.

nwasserstoff: Bildungswärme 98; elektr. Leitung des verdichteten 8; Bild. 192, 1051; Reduction von ermangans. Kalium 276; Best., zennung von Antimonwasserstoff 1050. beflüssigkeit: Abscheidung des Ei-ßes 933.

anit: Krystallf., Identität mit Tri-mit 1212.

ragin: Verh. gegen Kupferoxyd-nmoniak 327; Vork. 961; Verh. bei r Fäulnis 1024; Verh. 1150.

raginsäure: Vork. 946; Bild., Verh. 94; Verh. 1150.

rgillus niger: Einw. auf Rohr-

sucker 1016, auf stickstoffhaltige Nährlösungen 1022.

Asphalt: Destillationsproducte 1172.

Aspidosperma Quebracho: Alkaloid 916 f.

Aspidospermin: Vork., Darst., Schmelzsp., Verh., Reactionen, Salze 916 f., For-mel 917.

Astrophyllit: Krystallsystem des mor-wegischen 1246 f.

Atacamit: künstliche Darst. 1219.

Atmosphäre: Verhältnis zu den geolo-gischen Vorgängen 1280 f.; kosmi-scher Bezug von Bestandth., inter-planetare 1281; siehe Luft.

Atom: Zusammenhang des sp. V. mit der Atomverketung 29.

Atomgewichte von Elementen: graphi-sche Darst. 8; Beziehungen 7, 8; die absolute Ausdehnung als periodische Function des Atomgewichts 69.

Atomvolume von Elementen: graphi-sche Darst. 8; organischer Verbb. 26.

Atomwärme: des Berylliums, Best. 70; des Galliums 71.

Atopit: Begriff, Krystallf., Vork., Anal. 1275.

Atropin: Verh. 895 f.; Nichtvork. 977.

Augit: Verh. 1198; Anal. 1249; augit-artige Schlacke, Mineralien der Augit-gruppe 1250 f.; Verh. gegen Labra-dor beim Schmelzen 1261; Pseudom. von Speckstein nach Augit 1278.

Augitandesit: Anal. 1288; Vork. 1289. Aureosin: Darst., Lösl., Farbe, Eig., Nitrirung 562 f.

Aurin: Bild. 479; Formel, Umwandl. in Triphenylmethan, Identität mit Para-rosanilin 482; (Pararosaesäure), For-mel 594; Const., Vergleich mit Rosa-säure, Verh. gegen Wasser 595; als Indicator für die Alkalimetrie 1055. Auripigment: Verh. gegen Wasser 125. Australen: Const. 889; Identität mit Terpen aus russischem Terpentinöl, Vork. 390.

Avogadro's Gesetz: Allgemeingültig-keit 118.

Aselainsäure: Darst. 787.

Asobenzid: Einw. auf Diphenylamin-chlorhydrat und Methylidiphenylamin-chlorhydrat 1182.

o-Asobenzoesäure: zur Darst. 508.

Asobenzol: Bild. 192, 827; Darst. 494 f.



**Azobenzolacetessigsäure** : Darst., Salze 811.

**Azobenzolacetessigsäure-Aethyläther** : Formel, Darst., Eig., Schmelsp., Verh. 811.

**Azobenzolsulphhydrat** : vermuthliche Bild. 495.

**$\alpha$ -Azobenzolsulfosäure**, siehe **m-Azobenzolsulfosäure**.

**m-Azobenzolsulfosäure** : Darst. 495; Krystallf., Eig., Lösl., Salze, Reductionsproduct 496.

**m-Azobenzolsulfosäureamid** : Darst., Zus., Schmelsp. 496.

**m-Azobenzolsulfosäurechlorid** : Zus., Darst., Eig., Schmelsp., Verh. gegen Ammoniak 496.

**$\alpha$ -Azobenzolsulfos. Baryum** : Darst., Eig. 495.

**Azobenzol- $\beta$ -Sulfoxyinaphthol** : Const. 487; Darst. Eig., Lösl. 488.

**Azobenzol- $\beta$ -Sulfoxyinaphtholbaryum** : saures, Zus., Darst., Eig., Lösl. 488.

**Azobenzolsulfoxyphenol** : Zus., Darst., Lösl., Krystallf., Eig., Reductionsproducte 485.

**Azodibromsulfoxybenzoldioxynaphthalin** : Const., Darst., Eig. 489.

**Azonaphthalinsulfoxy- $\beta$ -Naphthol** : Zus., Darst., Identität mit Aechtröth, Lösl., Eig., Verh. 488.

**Azonaphthalinsulfoxy- $\beta$ -Naphtholbaryum** : Zus., Darst., Eig. 488.

**m-Azoxybenzolsulfosäure** : Darst., Const., Eig., Lösl., Salze, Reductionsproduct 497; 498.

**m-Azoxybenzolsulfosäurechlorid** : Zus., Darst., Eig., Krystallf., Schmelsp. 498.

**o-Azoxyphenetol** : Darst., Lösl., Verh., Eig., Krystallf., Schmelsp., Erstp. 508.

**m-Azoxybenzolsulfosäure**, siehe **m-Azoxybenzolsulfosäure**.

**Azoxytoluidin** : Darst., Const., Eig., Schmelsp., Lösl., Verh., Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Reductionsproducte 507.

**o-Azophenetol** : Nichtbild., Bild. 502; Darst., Verh., Lösl., Eig., Schmelsp., Siedep., Verh. gegen Schwefelammonium 508.

**p-Azophenetol** : Bild., Darst., Lösl., Eig., Schmelsp., Reductionsproduct 502.

**Azophenol** : vermuthliche Bild. 527.

**o-Azophenol** : Darst., 498 f.; Lösl., Eig., Schmelsp., Verh., Salze 499.

**p-Azophenol** : Darst. 499 f.; Eig., Lösl. 500; Krystallf., Schmelsp., Verh., Verbh. mit Alkalien, Verh. gegen Brom 501.

**p-Azophenolbaryum** : Zus., Darst., Eig., Verh. 501.

**Azophenole** : Darst. 498 f.

**Azophenyläthyl** : Zus., Darst., Eig., Verh., Reductionsproduct 494.

**Azophenylene** : Bild. 495.

**Azobenzolsulfosäure- $\alpha$ -Oxynaphtholsäure** : Const. 488; Darst., Eig., Lösl. 488.

**m-Azobenzolsulfosäure** : Darst., Eig., Lösl., Producte der Destillation der Salze, Chlorirung derselben 495.

**m-Azobenzolsulfosäure-Chlorid** : Darst., Eig. 495.

**m-Azobenzoxylbenzol- $\alpha$ -Naphthol** : Const., Eig., Lösl. 487.

**m-Azobenzoxylbenzol- $\beta$ -Naphthol** : Const., Eig., Lösl. 487.

**p-Azobenzoxylbenzol- $\alpha$ -Naphthol** : Zus., Darst., Identität mit Poirrier's Orange I 487.

**p-Azobenzoxylbenzol- $\beta$ -Naphthol** : Identität mit Poirrier's Orange II 487.

**m-Azobenzoxylbenzol- $\beta$ -Naphtholbaryum** : Zus., Darst., Eig., Lösl. 487.

**p-Azobenzoxylbenzol-o-Nitrophenol** : Const., Darst., Eig., Lösl., Krystallf. 485; Verh. 486.

**p-Azobenzoxylbenzolorcin** : Zus., Eig., Lösl. 486.

**p-Azobenzoxylbenzolorcinkalium** : saures, Zus. 486.

**m-Azobenzoxylbenzolphenol** : Const. 484; Eig., Verh. 485.

**p-Azobenzoxylbenzolphenol** : Zus., Darst. 488; Lösl., Eig., Verh. 484.

**p-Azobenzoxylbenzolphenolbaryum** : saures, Zus., Darst., Eig., Lösl. 484.

**p-Azobenzoxylbenzolphenolbaryum** : saures, Zus., Darst., Eig., Lösl. 484.

**m-Azobenzoxylbenzolphenolkalium** : saures, Zus., Eig., Lösl. 485.

**p-Azobenzoxylbenzolphenolkalium** : saures, Darst. 483 f.; Eig., Zus., Krystallf., Lösl. 484.

**m-Azobenzoxylbenzolresorcin** : Zus., Eig., Lösl., Reductionsproducte 486.

**p-Azobenzoxylbenzolresorcin** : Const., Darst., Lösl., Eig., Krystallf., Verh.

essenzproducte, Identität mit  
rophenin 486.

essulfoxybenzolresorcinkalium : sau-  
re, Zus. 486.

essulfoxybenzolresorcinkalium :  
saure, Eig., Lösl. 486.

essulfoxybenzolresorcinkalium : sau-  
re, Eig., Krystallf., Lösl., Verh. 486.

essulfoxybenzolsalicylsäure : Zus.,  
lg., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Darst., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

essulfoxybenzolsalicyls. Baryum :  
saure, Zus., Eig., Lösl. 487.

Baryt : Darst. und Eig. des krystallin-  
ten 288 f.; sp. G., sp. V. 289.

Barytocalcit : Verh. gegen Citronensäure  
1198.

Baryum : Spectren der Verbh. mit den  
Halogenen 174.

Baryumferrit : Darst., Zus., Eig. 265.

Baryumflamme : Eig. 160.

Baryumhydrat : als Kryogen, Kryohy-  
drat 55; Einw. auf Ueberschwefelsäure  
204; Verh. gegen Zink 1108.

Baryumhydroxyd : Zus. 197; Verh.  
zu und Verb. mit Wasserstoffhyper-  
oxyd 198; Einw. auf o-Xylolsulfon-  
säure 386.

Baryummanganit : Zus., Eig., Darst.,  
Verh. 274.

Baryumoxyd : Neutralisationswärme mit  
Phosphorsäure 97; Darst. und Mag-  
netismus der Verb. mit Eisenoxyd  
265; Verh. gegen citronens. Ammo-  
nium 727.

Baryumplatichloronitrit : vermuthliche  
Bild. 318.

Baryumplatojodonitrit : Umsetzungen 318.

Baryumsulfhydrat : Bildungswärme 99.

Baryumsuperoxyd, siehe Baryumhyper-  
oxyd.

Baryumultramarin : Darst. 1177.

Baryumverbindungen : Quelle 1199.

Basalt : von Oberstein, sp. G., Wärme-  
leitung 77; Nephelin-von Mitterteich,  
sp. G., Wärmeleitung 77; Vork. von  
Kupfer im Glimmer des Basalts von  
Laach 1281; Bestandth., mikroskopi-  
sche Unters., Anal., Untersch. von  
Dolerit 1288 f.; schlesischer, Auswürf-  
linge im Basalttuff 1289.

Basalttuff : Auswürflinge 1289.

Basen : Neutralisationswärmen mit Ueber-  
chlorssäure 94; neue Farbbasen aus Di-  
methylanilin und Benzotrichlorid, Darst.  
452 f.; Eig., Lösl., Salze, Reductions-  
product, Base der Formel  $C_{10}H_{10}N_2$ ,  
zweisäurige,  $C_{10}H_{10}N_2O$ , Darst., Schmelz-  
punkt, tertiäre aromatische, Conden-  
sation, Verh. gegen Säurechloride  
453 f.; neue Klasse (Aldehydine) 454;  
neue aus Pikramid, Darst., Eig.,  
Schmelzp., Lösl., salz. Salz 465;  
Acetylverbindung 466; zwei neue aus  
Anilinschwarz durch Reduction zu er-  
haltende, Trennung, Eig., Const.,  
Schmelzp., Verh., neue aus rohem

lue : Arten 1018 f.

lue subtilis : Umwandl. von Kar-  
felstärke in Buttersäure 708; Iden-  
tität mit dem Aethylbacillus 1018.

lue : Bild. von Salpeter, Einw.  
q. Lichts auf die Entwicklung 222;  
trithbildung aus Ammoniumsalsen  
22; in der Kornschlempe 1156.

lue : Anal. 1250 f.

lue : Ätherisches, Unters. 980.

lue : siehe Valeriansäure.

lue : Reactionen, Canadabalsam 963.

lue : Vork. 1263.

lue : Nichtbild. 852.

lue : siehe Apparate, siehe Gefäß-  
rometer.

- Anilinschwarz, Darst., Zus., Salze, Lösl., Farbe, blaue, Zus., Verh., Jodhydrat 467; des Anilinschwarz, vermuthliches Chromat 468; Bild. secundärer und tertiärer, neue aus Hydrazobenzol 475; aus Alizarinblau durch Destillation mit Zinkstaub entstehende, Zus., Darst., Lösl., Eig., optische Eig., Salze 606 f.; neue aus Chinin, Siedep., Chlorhydrat 876; rothe aus Dinitrin und Salpetersäure, Darst., Lösl., Salze, Verb., physiologische Wirk. 893; aus Pseudoaconitin, Darst., Salze, Eig., Zus. 900; aus Aconitarten 904.
- Bassorin : Ausscheidung an süßen Mandeln 968.
- Baumwolle : Wärmeleitung 76, 77; Bleichung baumwollener Gewebe 1188; Carbonisiren 1178 f.; Trennung von Thierfaser 1175; Färbung mit Cyanpurpur 1179, mit Gallein und Cörulein 1186.
- Baumwollstrauch : Anal. der Wurzelrinde 971.
- Bauxit : Anw. 1188; Vork., Zus. 1217.
- Behar-Opium : Anal. der Asche 968.
- Benzalchlorid : Verh. gegen Anilin 482.
- Benzaldehyd : Einw. auf saures oxals. Diacetonamin 446; Verh. gegen o-Toluylendiamin 454, gegen p-Phenylendiamin 456, gegen saures o-Phenylendiamin 457, gegen Anilin und Cyankalium 476, gegen Bensidin 618; Verb. mit Chloralammoniak 615, mit Butylchloralammoniak 616, mit Furfurol 621; Verh. gegen Campher 645, 689; Verb. mit Blausäure 982; siehe Bittermandelöl.
- Benzaldiacetonamin : Darst., Eig., Krystallf., Lösl., Schmelzp., Siedep., Salze, Zus. 446.
- Benzamid : Elektrolyse und Leitung 149; Verb. mit Chloralhydrat 838; Verh. gegen Baryt 842.
- Benzamidchlorhydrat : Darst., Eig. 838.
- Benamidotolythioamid : Zus., Eig., Schmelzp. 751.
- Benzamimid : Verh. gegen Essigsäureanhydrid, Verb. mit Jodäthyl 837.
- Benzamimidsilber : Darst., Eig. 337.
- $\alpha$ -Benadianisäurehydroxylamin : Krystallf. 447.
- m-Bensidioxanthrachinon : Lösl., optische Eig., Eig., Salze, Verh. 607 f.;
- Acetylverbindungen 608; Bild., Darst., Lösl. 665 f.; Schmelzp., Verh., optische Eig., Salze, Diacetat 666.
- Benzenylamidotolylamidin : Darst., Eig., Lösl., Schmelzp., saures Salz, Doppelsalz 750.
- Benzenyldiphenylamidin : Verh. 749.
- Benzenyldiphenylamidin : Zus., Krystallf., Verh. 744 f.; Verh. 747.
- Benzenyldiphenylmethylanilin : hydr., Darst., Eig., Salze, Doppelsalz 745.
- Benzenylmonophenylamidin : Formel, Eig., Schmelzp., Verh., Chlorhydrat 749; Salze 750.
- Benzenyltoluylendiamin : vermuthliche Bild. 750 f.
- Benserythren : Bild. aus Benzol Condensation, Eig., Schmelzp., Verh. 888.
- Benzhydrol : Umwandl. in Diphenylchlormethan 406; Verh. gegen Methylanilin 458 f.; Anw. zur Darstellung von p-Tolyldiphenylmethan 479; Bild. des Chlorids gegen Schwefelkohlenstoff gegen Schwefelphosphor 537.
- Benzhydripropioncarbonsäureanhydrid : Darst., Eig. 836.
- Benzhydripropioncarbonsäure : Baryum : Darst., Eig. 836.
- Bensidin : isomeres, vermuthliche 476; Verh. gegen Glyoxal, Acetaldehyd, Valeraldehyd, Oenanthal, Furfurol, Benzaldehyd und Salicylaldehyd, Eig. der entstehenden Verbb. 618 f.; Verh. gegen Harnstoff, gegen Smalte, Verb. mit Phthaläureanhydrid 614.
- Bensimidoamid : Darst., Eig., Verh. 837.
- Benzimidobutyläther : Verh. gegen Methyläthyl, gegen Essigsäureanhydrid, gegen salpetrige Säure 837.
- Benzimidobutylätherchlorhydrat : Verh. gegen Ammoniak 836, gegen Jodäthyl 837.
- Benzimidothioamylätherchlorhydrat : Zus., Eig. 838; siehe Chlorwasserstoff Benzimidothioamyläther.
- Benzin : amerikanische Petroleumbenzine 1166; niedrig siedende Destillationsproducte des Rohbensins 1176; siehe Benzol.

mochness : Umwandl. in ein Dicht  
ion und ein Dichtiol 654.

isodiphenylamid (Diphenylbenzamid):  
Darst., Unters., Zus., Eig., Schmelzp.,  
Lösl., Krystallf., optische Eig. 745.

isodiphenylthioamid : Bild., Krystallf.  
147 f.; Verh. 748.

mothars : Verarbeitung auf Benzoesäure 1186 f.

mothsäure : Lösl. in Alkohol und  
Aether 58, in Wasser 58, 59, 60; thermochemisches Verh. einiger Derivate,  
Verbindungswärme mit Natrium 95;  
Bild. 684; Synthese 739; Verh. gegen  
Leucin 740; Lösl. 758; Einw. auf Resorcin 789; Bild. im Organismus 992; Abscheid. aus Geweben 1087;  
Darst. aus Benzothars 1186 f.; Darst.,  
166; Einw. auf Mineralien 1197.

mothsäure-Aethyläther : Dampfspannung 40.

mothsäure-Anhydrid : Elektrizitätsleitung  
und Elektrolyse 148.

moths. Baryum : Anw. zur Darst. von  
Nphenylketon 681.

moths. Benzamid : Darst., Zus., Eig.  
88.

moths. Benzoresorcin (Benzoresorcinbenzoesäure) : Formel, Schmelzp., Lösl.,  
Fig. 638.

moths. Dibenzoresorcin (Dibenzoresorcinindibenzoat) : Eig., Schmelzp., Lösl.  
83.

moths. Resorcin (Resorcinindibenzoat) :  
Verh. gegen Benzoylchlorid 682.

moths. Imidothioamyl : Eig. 828.

moths. : Unters. über die Transpiration  
des Dampfes 44; elektrische Leitung  
49; Refraction des Dampfes gegen  
Licht 166; Einfluß auf die Spectren  
lösender Stoffe 177; Verh. gegen Schwefelsäure  
und Benzonitril 388; Unters.  
des Vorlaufs des rohen 382; Hydro-  
nisation, Bild. von Benerythren bei  
der Condensation 388; Verh. gegen Alu-  
miniumbromid und Propyl- oder Isopropyl-  
bromür, Verh. eines Gemisches mit  
Chloraluminium gegen Sauerstoff, gegen  
Chlorschwefel 384, Verh. gegen Phos-  
phorperoxyd und Fluorethylalkohol 408,  
gegen Pikramid, gegen Pikrylchlorid  
56, gegen Chloroform und Alumi-  
niumchlorid 478, gegen m-Benzoldi-  
sulfosäure 859, Verh. 867 f.; Wirk. auf  
die Vegetation 946; Verh. im Thierkörper

per 989; Umwandl. in Phenol 1085;  
Darst., Verh. 1166; Leuchtkraft 1167;  
Vork. im Holstheer 1170; Gewg. 1171 f.  
Benzol-o-alkoholsäure : Begriff, Const.  
624.

Benzolderivate : Unters. 882 f.

Benzolderivate : Zahl der möglichen  
Isomereen 882.

Benzoldisulfid : Darst. 860.

Benzoldisulfoxyd : Bild., Verh. 860.

m-Benzoldisulfosäure : Einw. auf Benzol  
859.

Benzolhypothese : von Kekulé, Ein-  
wand gegen dieselbe 382.

Benzolsulfohydrat : Verh. 860.

Benzolsulfinsäure : Darst. 739; Verh.  
846, 860; Darst., Bild. 860.

Benzolsulfinsäure-Diazobenzol : Bild. 847.

Benzolsulfinsäure-Salpetrigsäureanhy-  
drid : Darst., Formel, Eig., Lösl.,  
Schmelzp., Verh. 846 f.

Benzolsulfochlorid : Verh. gegen Brom-  
benzol, gegen Nitrobenzol, gegen Naph-  
talin 859, 860; Bild. 861.

Benzolsulfosäure : Anw. zur Darst. von  
Phenol 538; Verh. gegen Alkalien  
839; Bild. 860.

Benzolsulfosäure-Phenyläther : Verh.  
860 f.; Darst. 861.

Benzolsulfosäure. Kalium : Darst. 860.

Benzoltricarbonsäure : Bild. 632.

Benzolsinkmercaptid : Verh. 860.

Benzonaphtylthioamid : Zus., Eig.,  
Schmelzp., Verh. 751.

Benzonitril : Verh. gegen concentrirte  
Schwefelsäure, gegen Benzol und  
Schwefelsäure 388; Bild. 842; Verh.  
gegen Essigsäure 388; Darst. 686;  
Bild. 745; Verh. gegen salz. Naphtyl-  
amin 749.

Benzophenon : Umwandl. in Thiobenz-  
pinakon 537; Verh. gegen Zinkstaub  
628; Nitrirung 629; Verh. 680;  
Umwandl. in  $\beta$ -Benzopinakolin 684.

Benzophenonchlorid : Verh. gegen Ka-  
liumsulfid 537.

Benzophenondisulfosäure : Unters. 856.  
Benzophenonsulfid : Verh. gegen Kupfer  
406.

Benzoresorcin : Darst., Zus., Lösl., Eig.,  
Isomere mit Dioxypbenzophenon 682.  
Benzoresorcinbenzoyläther : Darst., For-  
mel 682.

Benzoresorcinindibenzoat, siehe benzoths.  
Benzoresorcin.

- Benzothioamid** : Verh. 748.  
**Benzothioanilid** : Darst. 673 f.; Bild. 747.  
**Benzothietolimid** : Zus., Darst., Eig., Schmelzp. 751.  
**Benzotrichlorid** : Bild. von Farbstoffen mit aromatischen Aminen 453 f.  
**Benzoylälthylsulfid**, siehe Thiobenzoesäure-Aethyläther.  
**Benzoylamidocapronsäureanhydrid** : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 740.  
**Benzoylanilid** : Addition von Blausäure 476.  
**Benzoylanilidchlorhydrat**, siehe cyanwasserstoffs. Benzoylanilid.  
**Benzoylapoconitin** : Darst., Formel, Const. 908.  
**Benzoylapopseudoaconitin** : Darst., Formel, Eig. 901.  
**o-Benzoylbenzoesäure** ( $\beta$ -Benzoylbenzoesäure) : Bild. 404; Darst. 739.  
**p-Benzoylbenzoesäure** : Bild. 820.  
**Benzoylcarbonsäure** : Nichtbild. im Thierkörper 992.  
**Benzoylcevadine** : Darst., Formel, Schmelzpunkt, Golddoppelsalz 907.  
**Benzoylchlorid** : Einw. auf Dijodanilin 465, auf Mono- und Dichlorresorcin 557, auf Trichlorresorcin 559, auf Resorcin dibenzoesat 632, auf Leucin 740.  
**Benzoylisoamylsulfid**, siehe Thiobenzoesäure-Isamyläther.  
**Benzoylpropioncarbonsäure** : vermuthliche Bild. 826.  
**Benzoylrhamnetin** : Formel, Darst., Lösl., Schmelzp. 927.  
**Benzoylterephthalsäure** : Darst., Zus., Lösl. 402; Schmelzp., Darst., Verh. gegen Zink und Salzsäure 408.  
**Benzoylterephthalsäure-Aethyläther** : Krystallf., Schmelzp. 408.  
**Benzoylterephthalsäure-Methyläther** : Zus., Darst., Schmelzp. 408.  
**Benzoylterephthalsäure-Baryum** : Darst., Eig., Zus. 408.  
**Benzoylterephthalsäure-Calcium** : Zus. 408.  
 **$\alpha$ -Benzopinakolin** : Bild., Darst., Eig., Schmelzp. 684 f.; Lösl., Verh., Umwandl. in  $\beta$ -Benzopinakolin, Oxydation, Identität mit Behr's Tetraphenyläthylenoxyd 685.  
 **$\beta$ -Benzopinakolin** : Darst., Schmelzp., Const., Verh., Oxydationsproducte 684; Darst. aus  $\alpha$ -Benzopinakolin 685.  
**Benzylbenzoesäure-Aethyläther** : Eig., sp. G., Siedep., Verh. 748.  
**Benzylacetessigsäure-Aethyläther** : Formel, Darst., Siedep., sp. G. 748.  
**Benzyläther** : normaler Fettsäuren, Verh. 812.  
**Benzylalkohol** : Esterbild. 514.  
**Benzylamlin** : Darst., Zus., Schmelzp., Platinsalz 751.  
**Benzylbuttersäure-Benzyläther** (Phenylvaleriansäurebenzyläther) : Formel, Siedep., sp. G. 748.  
**Benzylchlorid** : Verh. gegen Cymol 402.  
**Benzyleymol** : Darst., Zus., Siedep., Eig., Verh. 402.  
**Benzyleymoldisulfosäure** : Darst., Zus. 402.  
**Benzylidiphenylamin** : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Lösl. 752.  
**Benzylidenchloralaminonik** : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Verh. 615.  
**Benzylidenphenylendiketon**, siehe Benzylidenphthalyl.  
**Benzylidenphthalyl** : Darst., Zus., Eig., Verh. 324; Nichtbild. 826.  
**Benzylkresol** : Darst., Eig., Siedep., Acetylderivat, Verh. gegen Natrium und Kohlensäure 591.  
**Benzylpropionsäure-Benzyläther** (Phenylbuttersäurebenzyläther) : Darst., Eig., Siedep., sp. G., Verh. 741; Untera der daraus entstehenden Phenyltertonsäure 742.  
**Benzylterephthalsäure-Baryum** : Zus., Darst., Eig. 408.  
**Berberin** : Oxydation 895; Vork. 977.  
**Berberonsäure** : Darst., Eig., Lösl., Formel, Verh. 895 f.; Krystallf., Reactionen, Salze, Const. 896.  
**Bergamotöl** : Unters. 979 f.  
**Bergkalk** : Unters. 1289 f.  
**Bergkrystall** : Ersatz bei den Urgewinsten durch kieselsäurereiches Glas 1044.  
**Berlinerblau** : als Indicator für die Alkalimetrie 1055; Darst. aus Gaskalk 1128; Gewg. aus dem bei der Reinigung des Leuchtgases benutzten Eisenoxydhydrat 1165.  
**Bernstein** : Merkmale 1170; Menge 1225.  
**Bernsteinsäure** : Lösl. in Alkohol und Aether 58; Bild. bei der Gährung 1017, 1019; Bild. bei der Fäulnis 1024; Vork. 1037; vermuthliches Vork. 1080; Vork. im Wein 1161.

**Mineralwasserregährung** : Spaltöffn., Verh. lauf 1020.

**Beryll** : Pseudom. von Brauneisen nach Beryll 1277 f.

**Beryllerde** : Molekularvolum, Formel, Verh. 248.

**Beryllium** : Best. der sp. W., Atomgewicht 70, 71, 243; Valenz, Darst. 241; Verh., Eig., sp. G., Schmelzp., Legirung mit Eisen 242; Atomvolum 248; Nachw. 1059.

**Beryllium-Eisen** : Darst. 242.

**Bessemerprocess** : Unters. 1100; Abscheid. von Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Phosphor 1103.

**Bessemerstahl**, siehe Stahl.

**Betulin** : Const. 955 f.

**Bienenwachs** : Prüf. 978; Nachw. von Harz 1087; Anw. 1138; siehe Wachs.

**Bier** : Fermente, die das Verderben bedingen 1035; Unters. auf Glycerin 1074; Best. des Extracts und des Alkohols, Gährung, Säuregehalt 1157 f.; Anw. von Calciumdisulfid in den Brauereien, Anw. von Salicylsäure in den Brauereien, Zus. der Bierhefe, Maischverfahren 1158 f.; Anal., Best. der Phosphorsäure, des Calciumsulfats, des Glycerins 1159 f.; Best. des Chlornatriums in englischen Bieren, Reishier, Hopfen 1160; siehe Brauerei.

**Bierhefe** : Zus. 1158; siehe Saccharomyces cerevisiae.

**Bierwürse** : Verh. gegen polarisirtes Licht, Gährung 1157 f.; Unters. 1158.

**Diguanid**, siehe Diguuanid.

**Bilirubin** : Redduction 1002.

**Bismutstein** : Vork., Anal. 1286.

**Bismutverbindungen** : Schmelzp. 84.

**Bismut** : Krystallf. 1210.

**Bismut** : Verh. 1198.

**Bismut** : Unters. auf Fermente 1086.

**Bismut** : Vork. von Ozon 948.

**Bittermandelöl** : Bild. aus Amygdalin 152; Verh. gegen Dimethylanilin 462; Verh. mit Phenylacetothioamid 749; Unters. 982; siehe Benzaldehyd.

**Bittermandelwasser** : Best. der Blausäure 1071.

**Bismut**, siehe schwefels. Magnesium.

**Bismutstoffe** : des Hopfens 964; Best. 973; Best. in der Koccola 978; des Hopfens, Gährung 1160.

**Bismut** : Verh. gegen Hexabromacetan 586; Bild. 868; Verh. gegen Aldehyd 614.

**Bixin** : amorphes, Vork., Darst., Unters. 959; krystallisirendes, Vork., Eig., Schmelzp., Lösl., Formel, Verh. 959.

**Bismutträger** : Beschreibung 1096.

**Blätter** : physikalische Functionen 939 f.; Gasaustausch 944; Zus. der grünen und weißen 951; Saft der Runkelrübenblätter, von Ilex paraguayensis 968.

**Blauholz** : Spectrum des Farbstoffs 180; Erk. des Farbstoffs im Wein 1089.

**Blauöl** : Refraction gegen Luft 165; Einw. auf Harnstoff 352; Einw. auf saure Diacetamin 444; Addition an Benzoylanilin 476; Bild. 480; Verh. 929; Verh. mit Benzaldehyd 982; Empfindlichkeit der Reactionen, Nachw., Titirung 1071 f.; Erk. der freien 1072; siehe Cyanwasserstoff.

**Blauspath** : Formel 1229; siehe Lantholith.

**Blei** : Best. 19; Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod 102; Einw. auf Wasserstoffsäuren 112; Spectrum 174; Vork. in der Sonne 185; Legirungen mit Arsen 281; Darst. einer allotropischen Modification 285; Verh. 286; Vork. im basischen salpeters. Wismuth 294; Trennung von Zink 1062 f., von Nickel, von Kupfer 1063; Best. als Jodat, elektrolytische Best., Nachw. im basisch-salpeters. Wismuth 1067; Uebersiehung mit einem niederen Oxyde 1110; Entfernung aus Zinn, Gutmachung der silberhaltigen Oxyde aus der Entsilberung des Werkbleies, Reinigung und Entsilberung des Werkbleies 1111 f.; mechanische Scheid. von Silber 1113; Einfluß eines Bleigehalts auf die Eig. von Goldlegirungen 1114; Lösl. in fetten Oelen 1168 f.; Vork. in Silicategesteinen 1281.

**Bleiamalgam** : Impulsion elektrolytischer Flüssigkeiten in Contact mit quecksilberreichem Bleiamalgam 154, 156.

**Bleiarzentr** : Darst., Zus., Eig. 281.

**Bleiferit** : Darst., Eig. 266.

**Bleiglätte** : Anw. zur Darst. von can-

- stischen und kohlens. Alkalien und Chlor aus Kochsalz und Chlorkalium 1124.
- Bleiglanz**: Bild. 278; Verh. gegen Citronensäure 1198; Umwandl. in Brochantit und Melanochoirit 1224; Pseudom. von Dechenit nach Bleiglanz 1277; Bild. aus Gneiß 1283.
- Bleihorners**: Krystallf. 1228.
- Bleihyperoxyd**: Reduction, Einw. auf Kohlenoxyd 285.
- Bleikammerkrystalle**: Darst. 223; siehe Nitrosulfosäure.
- Bleikammer-Nitrosen**: Zus. 220.
- Bleikammerprocess**: Unters. der Gase 220; Einführung einer Salpeterlösung, Verluste an schwefliger Säure, an Salpetersäure, Berechnung des verbrannten Schwefels, Verh. des Arsens 1121 f.; Nitrosendämpfe, Uebergang des Arsens der Pyrite in die Schwefelsäure 1122.
- Bleimanganit**: Darst. 274; Zus., Eig. 275.
- Bleioxyd**: Bildungswärme 100; Zersetzungswärme durch  $H_2S$  101; Reduction 285; Darst. und Magnetismus der Verb. mit Eisenoxyd 286; Verh. gegen Halogene, Umwandl. in Sesquioxyd 290; Einw. auf Halogenverbindungen von Alkoholradicalen 367.
- Bleioxydjodid**: wahrscheinliche Bild. 106.
- Bleisalze**: Verh. 1054.
- Bleisesquioxid**: Verh. in der Wärme 118; Nichtbild., Darst. 290 f.; Verh. 291;
- Bleistiftfixirpapier**, siehe Papier.
- Bleivitriol**: Verh. gegen Citronensäure 1198; Vork., Bild., Eig. 1223 f.; siehe schwefels. Blei.
- Bleisucker**: siehe essigs. Blei.
- Blumen**: Zuckerbest. im Nectar 952 f.
- Blumenfarbstoffe**: Verh. zu Ozon 198.
- Blut**: Abscheidung des Eiweißes 933; Unters. 985 f., 993; Kohlensäure 995 f.; Umwandl. von Kohlenoxydhämoglobin in Oxyhämoglobin 999 f.; Fibrinbildung, von Octopus vulgaris 1000 f.; Charkot'sche Krystalle im leukämischen 1004; Fäulniß von defibrinirtem 1023; Erk. von Blutflecken, Best. des Zuckers 1098.
- Blutweiß**: Zers. 984; Fäulniß 1080.
- Blutfarbstoff**: Verh. 999.
- Blutfibrin**: Verh. gegen Pankreasferment 365 f.; Fäulniß 1080.
- Blutkörperchen**: Aufnahme von Zinkoxyd durch die rothen 1007.
- Blutlaugensalz**: gelbes, siehe Ferriammoniumkalium.
- Blutlaugensalz**: rothes, siehe Ferriammoniumkalium.
- Blutserum**: Dialyse von Pferdeblut 962; Absorption der Kohlensäure 962; Gehalt des Serums der Herbivoren an Dinatriumphosphat 998.
- Boden**: Absorptionskraft 1140 f.; Fruchtbarkeit, Bedeutung der Silicate, der Muschelkalks für die Bodenfruchtbarkeit, Kohlensäuregehalt 1142 f.; Salzgehalt 1143 f.
- Bodenarten**: Best. der Filtrationsfähigkeit 1087 f.
- Bohnen**: Ferment der Keime 1004.
- Bohnenmehl**: Nachw. im Mehl 1004.
- Bor**: Wärmeentbindung mit Sauerstoff 110; Chlor und Brom 110; verminderte Löslichkeit 230.
- Boracit**: Ursprung, Verh. gegen Kohlensäure 1219.
- Borate**: Borsäurebildung 1217; Vorkommen, Alter, Umwandl. 1219 f.; Pandemit 1220.
- Borax**: Einfluß auf das Rotationsvermögen des Mannits, Verh. mehratomige Alkohole 517 f.; Salicylsäure 760 f.; Anw. 998; physiologische Wirk. 987 f.; Verh. Mannit 1052 f.; siehe born. Kalium.
- Borbromid**, siehe Brombor.
- Borchlorid**, siehe Chlorbor.
- Bordisalicyla. Salze**: Formel, Eig. 761 f.
- Borfluorwasserstoff**: Darst., Eig. 230.
- Borneocamphen**: Darst., Schmelzdep., Eig., Lösl., Rotation 646.
- Borneol**: Eig., Rotation, Unters., Reinigung 646; Darst., künstliche 647.
- Borneolbromid**: Schmelzdep., Eig. 647.
- Borneolehlerid**: Darst., Schmelzdep., Verh. 646 f.
- Borneole**: Isomeren, Bild., Reduktion 650.
- Borneojodid**: Nichtbild. 647.
- Borosilicate**: Alter 1219.
- Boroxychlorid**: Bild., Verh. 290; Darst., Eig., Zers. 862.

xychlorür : Bild. 110.  
 säure : als Kryogen, Kryohydrat 56;  
 Lösungswärme und Verbindungswärme  
 1; Wärmeentwicklung mit Kalilauge  
 18; Verh. zu Cyankalium 114; Fär-  
 bung der Flamme 190 f.; Ursache  
 des Auftretens in den toskanischen  
 Erzen 229 f.; Darst. aus toska-  
 nischem Gabbro 280; Einw. auf das  
 Lösungsvermögen des Mannits 517;  
 erh. gegen mehratomige Alkohole  
 17 f.; Nachw., Einfluss von Mannit  
 auf die saure Reaction, Verh. von  
 Mannit mit Borax 1052 f.; Bild. aus  
 Erzen 1217; Ursprung 1219 f.  
 Säure-Anhydrid : Elektrizitätsleitung,  
 Elektrolyse 148; Bild. 230.  
 Säure-Isopropyläther : Darst., Eig.  
 18, 862.  
 1. Calcium : Ursprung des natürlich  
 vorkommenden 1219.  
 1. Didym : Zus., Eig. 248; Nicht-  
 existenz 250; Zus., Existenz 251;  
 1. Kalium : Verh. zu Cyanwasser-  
 stoff, zu Carbonsäure 114.  
 1. Lanthan : Zus. 250, 251; Nicht-  
 existenz 250; Existenz 251.  
 1. Natrium : Ursprung des natürlich  
 vorkommenden 1219.  
 1. Natrium, saures : Verh. gegen Salz-  
 säure 215.  
 1. Salse : natürlich vorkommende,  
 s. Borate.  
 Wasserstoff : Darst., Eig., Verh. 229.  
 Monit : Verh. 1196.  
 Nitrit : Eig., Vork., Formel, Anal.  
 170.  
 Gay-Lussac'sches Gesetz : Abweichung ei-  
 ger Gase bei 0° und 100° 42.  
 Natrium : Fluorescenz mit Soda 161;  
 Fluorescenz 162.  
 Natriumholz : als Indicator für die Al-  
 kalimetrie 1055.  
 Natrium : Spectrum 178.  
 Natrium : Anw. wilden Hopfens 1160,  
 1. Calciumdisulfid, von Salicylsäure,  
 1. Natriumprocels 1158 f.  
 1. : aus m-Toluidin 1181.  
 Natriumstein : Pseudom. nach Beryll  
 177 f.  
 Natriumtheer : Verh. 1171.  
 Natriumstein : Best. 1062; Anw. 1112.  
 Natriumstein : Modification 138.  
 Natrium : Lösungsvermögen : Aenderungen in  
 wässrigen Lösungen 27.

Brechweinstein, siehe weins. Antimon-  
 Kalium.  
 Brenner : Argand-Brenner, siehe Appa-  
 rate.  
 Brennstoffe : Werthbestimmung 1163 f.  
 Brenzcatechin : Const., Verh. 558; Nicht-  
 bild. 267; Reinigung, Nichtvork. 958;  
 Bild. bei der Fäulnis 991 f.  
 Brenzcatechindithiäterschwefels. Kalium :  
 Lösl., Darst., Verh. 541.  
 Brenzcatechinmonothithiäterschwefels. Ka-  
 lium : Eig., Lösl., Verh. 541.  
 Brenzcholesterinsäure : Darst., Formel  
 1005.  
 Brenzstraubensäure : Verh. 672; Identität  
 der Thiomilchsäure aus  $\alpha$ -Chlorpro-  
 pionsäure und aus Brenzstraubensäure  
 697; Verh. gegen Phosphorchlorid  
 700; siehe Pyrotraubensäure.  
 Brenzweinsäure : Umwandl. in Dibrenz-  
 weinsäureketon 627; Verh. 672; ge-  
 wöhnliche, Bild. 721.  
 Brenzweinsäure-Anhydrid : Darst. 672.  
 Brochantit : künstliche Darst. 1224.  
 Brom : Verdrängung durch Sauerstoff,  
 Chlor, Jod 101; Verbindungswärmen  
 der Metalle mit Bromgas 102; Einw.  
 auf Jodide, auf Metalloxyde 103; Ab-  
 scheidung aus Arsenbromür durch  
 Sauerstoff 104, aus Zinnbromür durch  
 Sauerstoff, Wärmeentwicklung mit  
 Aluminium, mit Zinn 106, mit Phos-  
 phor 107, mit Arsen 108, mit Silicium  
 109, mit Bor, mit Wasserstoff 110;  
 Abscheidung durch Sauerstoff aus Phos-  
 phortribromid 107, aus Arsentribromid  
 108, aus Bromsilicium 109, aus Bor-  
 bromid, Verdrängung durch Chlor,  
 Verdrängung von Jod und Schwefel  
 110; Abscheidung durch Sauerstoff,  
 thermische Substitution durch Chlor,  
 für Jod 111, 112; Refraction gegen  
 Luft 165; Spectrum 174; Absorptions-  
 spectrum 178; Gew. 1119 f.  
 Bromacetal : Darst., Siedep. 521.  
 Bromacetonaphtalid : Darst., Eig., Verh.  
 gegen Brom 474.  
 Bromacetophenon : Verh. 628.  
 Bromacetyvanillinsäure : Formel, Darst.,  
 Eig., Schmelzp., Verh. 770.  
 Bromacetyl bromid : Bild. 411; Einw.  
 auf Zinkmethyl und Zinkäthyl 677.  
 Bromacetylchlorid : Darst. 408.  
 Bromacetylen : Bild. 710 f.



- Bromäthyl : Refraction des Dampfes gegen Luft 165; Darst. 1184.
- Bromäthylen : Bild. 592.
- Bromalide : Krystallf. 690.
- Bromaluminium : Bildungswärmen aus den Elementen, Verh. gegen Sauerstoff 106; Substitution von Brom durch Chlor 112; Wirk. bei der Bromirung aromatischer Kohlenwasserstoffe 380; Einw. auf Benzol und Propyl- oder Isopropylbromür 384.
- Bromaluminium-Benzol : Darst., Eig., sp. G., Erstp., Zers. 381.
- Bromaluminium-Toluol : Darst., Eig., sp. G., Erstp., Verh. 381.
- Bromamylen : Verh. gegen freien Sauerstoff 408.
- Bromanil : Bild. 844.
- Brom-o-anisidin : Eig., Schmelzp., Salze, Darst. 552.
- Bromarsen ( $\text{AsBr}_3$ ) : Verh. gegen Sauerstoff 104, 108, gegen Kohlensäure 108; Substitution des Broms durch Chlor 112.
- Brombaryum : Wärmeentwicklung bei der Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90; Verh. gegen Sauerstoff 104.
- p-Brombensaldehyd : Schmelzp. 622.
- p-Brombenzoesäure : Darst. 319.
- Brombenzol : Verh. gegen Benzolsulfchlorid 859.
- Brombenzolsulfochlorid : Bild. 417.
- Brombenzolsulfosäure : Bild. 417.
- p-Brombenzolsulfosäure : Darst., Amid, Chlorid 844.
- Bromblei : Substitution des Broms durch Chlor 112; Bildungswärme 113.
- Brombor : Verh. gegen Sauerstoff 110; Substitution von Brom durch Chlor 112.
- $\alpha$ -Brombutyrylbromür (normales) : Verh. gegen Zinkmethyl 527.
- Bromcadmium : Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90; Substitution des Broms durch Chlor 112.
- Bromcalcium : Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90; Verh. gegen Sauerstoff 104; Substitution des Broms durch Chlor 112; Spectrum 174.
- Bromcampher : Unters. 689.
- Bromcyanampher : Darst., Zus., Eig., Lösl. 644.
- Bromcyanogoldbaryum : Zus., Eig. 381.
- Bromcyanogoldcadmium : Zus., Eig. 381.
- Bromcyanogoldcalcium : Zus., Eig. 381.
- Bromcyanogoldkalium : Zus., Darst., Eig., Verh. 333.
- Bromcyanogoldkobalt : Eig. 384.
- Bromcyanogoldnatrium : Zus., Eig. 381.
- Bromcyanogoldstrontium : Eig., Zus. 381.
- Bromcyanogoldzink : Zus., Eig., Verh. 384.
- Bromcymole : flüssige, Bild. 642.
- Bromdidym-Bromnickel : Zus., Eig. 381.
- Bromdidym-Bromsink : Zus., Eig. 381.
- p-Brom- $\beta$ -dinitrophenol : Zus., Schmelzp., Verh. gegen Salpetersäure 550.
- Bromdioxylineincammonbromtyrosin : Darst. 934.
- Bromessigsäure : Bild. 676; Bild. Thetinen 683 f.; Verh. gegen Natriak 685.
- Bromessigsäure (Dibromid), siehe säuredibromid.
- Bromessigsäure-Aethyläther : Verh. gegen Methylsulfid 685.
- Bromgallium : Darst., Eig. 254.
- Bromglycolsäure : Nichtbild. 703.
- Bromide : Einw. von Chlor 108.
- Bromisobutylameisensäure : Verh. gegen Zinkmethyl 526.
- Bromjod : Einw. auf Aethylen 414.
- Bromjodäthyliden : Zus., Darst., Eig., vermuthliche Identität mit wasserstoff-Monobromäthylen 428.
- Bromkalium : Gefrierpunkt und Lösungswärme einprocentiger Lösung 80; Verh. gegen Sauerstoff 104; Substitution des Broms durch Chlor 112; Bedeutung für 940.
- Bromkohlenstoff,  $\text{C}_2\text{Br}_2$  : Darst., Krystallf., Verh. 349.
- Bromkupfer ( $\text{CuBr}_2$ ) : Substitution des Broms durch Chlor 112.
- Bromkupfer (Kupferbromür) : Substitution des Broms durch Chlor 112; Bildungswärme 113.
- Bromlanthan-Bromnickel : Zus., 249.
- Bromlanthan-Bromsink : Zus., 249.
- Brommagnesium : Verh. gegen Sauerstoff 104.

permangan:(Manganbromür): Verh. gegen Sauerstoff 104.

Bromesitylensäure: Darst., Lösl., Eig., Krystall., Schmelzp., Erstp., Salze 794 f.

Bromesitylensäure: Bild. 794; Darst., Lösl., Eig., Krystallf., Schmelzp., Baryumsalz 795.

Brommethyl: Refraction des Dampfes gegen Luft 165.

Brommethylphenylenketon, siehe Brommethylphenylal.

Brommethylphenylal: Darst., Zus., Eig., Verk. 328.

Brommethylphenyldibromür: Darst., Eig. 328.

Brommucobromsäure: Darst., Eig., Lösl., Schmelzp., Verh. 712.

Bromnaphthalinsäure, siehe Bromoxynaphthochinon.

Bromnatrium: Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90; Verh. gegen Sauerstoff 104; Substitution des Broms durch Chlor 112; Bedeutung für Pflanzen 940.

Bromnatrium-Bromplatin: Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90.

Bromnickel: thermoelektrisches Verh. der Lösung 186.

Bromnickel-Bromdidym: Zus., Eig. 247.

Bromnickel-Bromlanthan: Zus., Eig. 249.

Bromform: Unters. der Einw. von Kali auf ein Gemisch mit Alkohol 412.

Bromoxylencinamonbromtyrosinsäure: Darst. 934.

Bromoxynaphthochinon (Bromnaphthalinsäure): Bild., Darst., Eig., Lösl., Schmelzp. 654; Verh., Salze 655.

Bromphenol: Bild. 808.

Bromphenylphthalimid: Formel, Darst., Schmelzp., Lösl. 789.

Bromphosphor (Phosphortribromid): Bildungswärme, Verh. gegen Sauerstoff 107; Substitution von Brom durch Chlor 112.

Bromplatin-Bromnatrium: Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90.

Bromplatinverbindungen: Substitution von Brom durch Chlor 112.

Brompropionsäure: Darst., vermuthliche Verh. mit Dibromacrylsäure, Salze 712.

$\alpha$ -Brompropionylbromür: Verh. gegen Zinkmethyl 528.

Bromquecksilber (Quecksilberbromid): sp. G. 25; Substitution des Broms durch Chlor 112; Verh. zu Schwefelsäure 303.

Bromquecksilber (Quecksilberbromür): Substitution des Broms durch Chlor 112; Bildungswärme 113.

Bromquecksilber-Bromkalium: sp. G. 25.

Bromroschinon, siehe Diphenyltetrabromchinon.

Bromroschhydrochinon: Zus., Schmelzp., Eig., Verh., Lösl. 658.

Broms. Kalium: Lösungswärme 82.

Bromschwefel: Bild. 308.

Bromsilber: Verh. gegen Sauerstoff 104; Substitution des Broms durch Chlor 112; Bildungswärme 113; Verh. gegen die ultravioletten Strahlen 188; Verh. gegen Licht 1068.

Bromsilicium: Verh. gegen Sauerstoff 109; Substitution von Brom durch Chlor 112.

Bromstrontium: Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 89; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 91; Spectrum 174.

Bromsulfosäuren: Bromirung 846.

Bromthallium (Thalliumbromür): Lösungswärme 92.

Bromtoluol: Verh. gegen Chromoxychlorid 819.

p-Bromtoluol: Verh. 819.

Brom-p-toluylsäure: Bild. 420.

Bromvanillinsäure: Bild., Darst., Formel, Lösl., Verh., Schmelzp. 770.

Bromveratrinsäure: Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 770.

Bromveratrinsäure-Methyläther: Darst. 770.

Bromverbindungen: Metalle der alkalischen Erden, Bildungswärmen 113.

Bromwasserstoff: Bildungswärmen der Hydrate 94; Zers. durch Sauerstoff 111; Substitution von Brom durch Chlor, Verh. gegen Metalle 112; Bildungswärme 113; Refraction gegen Luft 165; Leitungsvermögen des ver-

- dichteten für Elektrizität 148, 159;  
Einw. auf wasserfreie Schwefelsäure  
208; Darst., Anw. 215; Darst. eines  
Hydrates 216.
- Bromwasserstoff-Bromdipicolin : Darst.,  
Zus. 440.
- Bromwasserstoffs. Dibromguanidin, siehe  
Guanidinbromhydratdibromid.
- Bromwasserstoffs. Dimethylthetin : Darst.,  
Zus., Eig., Lösl., Reduction, Doppel-  
salze 681 f.; Verh. 684.
- Bromwasserstoffs. Guanidin, siehe Gua-  
nidinbromhydrat.
- Bromsinnk : Verh. gegen Sauerstoff 104;  
Substitution des Broms durch Chlor  
112.
- Bromsinnk-Bromdidym : Zus., Eig. 247.
- Bromsinnk-Bromlanthan : Eig., Zus. 249.
- Bromsinn (Zinnbromid) : Bildungswärme  
106; Dampfd., Molekulargewicht 295.
- Bromsinn (Zinnbromür) : Bildungs-  
wärme, Verh. gegen Sauerstoff 106.
- Bromsinnndoppolverbindungen : Substitu-  
tion von Brom durch Chlor 112.
- Broncemünzen : Anal. 1066.
- Brookit : Vork. 1317, 1320.
- Brookit, eisenreicher, siehe Pseudo-  
brookit.
- Brosimum galactodendron, siehe Kah-  
baum.
- Brot : Nachw. von Kupfer 1156.
- Bruchmoore : Darst. von schwefels. Am-  
monium 1126.
- Brucin : Absorptionsspectrum 871; Verh.  
891; Reduction der Salpetersäurelös-  
ungen 911 f.; Verh. gegen Brucin,  
Reindarst., Unters. des künstlichen  
912 f.; zum Nachw. des Traubens-  
uckers 1076; Reactionen 1081 f.;  
Unters. von Gelsemin, Reaction  
1088.
- Brucinanhydrid : vermuthliche Bild. 918.
- Brucit : Verh. gegen Citronensäure  
1198.
- Brunnenwasser : Nachw. von Leucht-  
gas 1072; siehe Wasser, natürlich  
vorkommendes.
- Buchenholztheer : Vork. des Dimethyl-  
äthers einer Propylpyrogallussäure  
585 f.
- Buchenholztheeröl : Vork. von Pyro-  
gallussäure-Dimethyläther 567.
- Buchebaumholz, siehe Eiche (Buche-  
baum).
- Bürette : für Gasanalysen 1041, 1091.
- Bütscheldrüse : Secret 1918.
- Bunsenbrenner, siehe Apparate, Lampe,  
Bunsen'sche.
- Buntkupferers : Verh. 1198.
- Burgunderwein : Farbstoff 1008.
- Butan, siehe Dimethyl.
- o-Butenylanisol : Darst., Siedep., sp. G.  
582.
- p-Butenylanisol : Siedep., sp. G. 582.
- Butter : Untersch. von Oleomargarin,  
Unters., Darst. künstlicher Butter  
1145 f.; Conservirung 1146.
- Buttersäure : Bild. 929.
- Buttersäure : Entziehung von Kali, Na-  
tron und Ammoniak aus ihren butten-  
Säuren durch Essigsäure, Entzie-  
hung von Kali, Natrium und Ammoniak  
aus ihren ameisens. Salzen durch But-  
tersäure, relative Affinität 79; Bild.  
524, 742, 876, 984, 1006; Darst. aus  
Kartoffelstärke 703; vermuthliche  
Bild. 885; Entstehung 1017 f.; Ggw.  
1135 f.; normale, Bild. 877, 879;  
Vork. 674, 1008; Darst., Bild. 1071.
- Buttersäureäther : Ggw. 1136.
- Buttersäure-Aethyläther (normaler) : Verh.  
gegen Jodäthyl und Zink 584.
- Buttersäure-Anhydrid : Elektrolyse und  
Leitung 148.
- Buttersäure-Benzyläther : Zus., Eig.,  
Siedep., sp. G., Zers. 742.
- Buttersäureferment : neues, vermuth-  
liches Vork. 1018; Unters. 1019.
- Buttersäuregährung : Bedingung, Spab-  
pils, Verlauf 1021.
- Buttersäure-Leucin : Bild. 928.
- Buttersäure Calcium : Bild. 1024.
- Buttersäure Zink : Lösl. 820.
- Butylalkohol : Verh. gegen Chlorzink  
378, gegen schweflige Säure 618;  
Verh. 857.
- Butylalkohol, normaler : Vork. 618;  
Esterbild. 514.
- Butylbacillus : Erk., Verh., Züchtung  
1018 f.
- Butylchloralammoniak : Verh. mit Benz-  
aldehyd 616.
- Butylchloraldehydhydrat : Eig., Darst.,  
Lösl., Schmelzp., Siedep., Verh. 617.
- Butylchloralhydrat : Verh. gegen Cam-  
pher 645.
- Butylchloralid : Formel, Darst., Eig.,  
Siedep., Schmelzp. 690.

- Butylen** : Bild. 517.  
**Butylendiamin** : Bild. 342.  
**Butyljodid** : normales, Verh. gegen Brom 369; secundäres, Darst., Siedep. 378; tertiäres, Verb. mit Trimethylcarbinamin 442.  
**Butylenöl** : tertiäres, Darst., Siedep., Schmelzp. 442.  
**Butyramid** : Elektrolyse und Leitung 149.  
**Butyron** (Dipropylketon) : Verh. gegen Jodallyl und Zink, Bild. 581; Verh. gegen Salpetersäure 691.  
**Butyrylcyanidnatrium** : Eig., Verh. 344.  
**Butyrylcyanidsilber** : Zus., Darst. 344.  
**Byrne's Batterie** : Beschreibung 184.  
**Cacao** : Abscheid. des Theobromins 1085.  
**Cacaobutter** : Unters. der Säuren 739.  
**Cacaoschalen** : Verarbeitung auf Theobromin 872.  
**Cacothelin** : vermuthliche Bild. 912.  
**Cadaver** : Unters. auf Alkaloide 917.  
**Cadaveralkaloid** (Ptomain) : Unters., Verh., Darst., Lösl., Salze, physiologische Wirk., Reactionen 917; siehe Leichenalkaloide.  
**Cadmium** : Siedep. 86; Verbindungswärme mit Hydroxyl, Chlor, Brom und Jod 102; Einw. auf Wasserstoff-säuren 112; Spectrum 174; Vork. in der Sonne 185; reducirende Wirk. des durch Cadmium abgetriebenen Wasserstoffs 196; Legirung mit Arsen 232; spontane Formänderung 234; Nachw. 1054 f.; elektrolytische Best. 1066.  
**Cadmiumarsenür** : Zus., Darst., Eig. 232.  
**Cadmiumoxyd** : Bildungswärme 100.  
**Cadmiumoxydhydrat** : Zersetzungswärme durch  $H_2S$  101.  
**Cadmiumsälze** : Verh. 1054 f.  
**Cäsium** : Spectrum 174; Absorptionsspectrum 188 f.; Trennung der Alanne von denen des Rubidiums und Kaliums 1057 f.; Trennung von Rubidium 1058.  
**Cäsiumalaun** : Vork. des natürlichen auf Vesuvio 1225.  
**Cäsiumdoppelsälze** : Darst., Eig. 237.  
**Caffeln** : Best. 871 f.; Vork., Best. 968 f.; Reactionen 1082.  
**Cajeputöl** : Verh. gegen eine überreife Natriumsulfatlösung vor und nach dem Schütteln desselben mit Ozon 57.  
**Calabarbohnen** : Alkaloide 897; Vork. von Phytosterin 956.  
**Calabarin** : optische Eig., Reactionen, Wirk. 897.  
**Calaverit** : Zus., Krystallf., sp. G. 1202.  
**Calcium** : Verbindungswärmen mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod 102; Spectrum 172, 174; Vork. in der Sonnenatmosphäre 185 f., in Rohfasern 949; Bild. und Anw. von Silicaten des Calciums 1118 f.  
**Calciumcyanamid** : basisches, Zus., Bild. 846.  
**Calciumcyanamid** : Verh. gegen Kohlensäure, Darst. 845.  
**Calciumferrit** : Darst., Zus., Eig. 365.  
**Calciumflamme** : Eig. 160.  
**Calciumhydrat** : als Kryogen, Kryohydrat 55.  
**Calciumhyperoxyd** : Verb. mit Wasserstoffhyperoxyd 198.  
**Calciummanganit** : Zus., Darst., Eig. 274.  
**Calciumoxyd** : Lösl. in Wasser 61; Neutralisationswärme mit Phosphorsäure 97; Bild. aus Jodcalcium und Sauerstoff 105; Spectrum 178 f.; Darst. und Magnetismus der Verb. mit Eisenoxyd 265; Verh. gegen citronens. Ammonium 727.  
**Calciumsälze** : Bedeutung für Pflanzen 940.  
**Calciumsulfhydrat** : Bildungswärme 99; Bild. 1120.  
**Calciumtetranitrodiphenylharnstoff** : Dissoziation 554.  
**Calomel** : Verh. gegen Zucker, gegen mechanische und chemische Agentien 302.  
**Camellia japonica** : Camellin 977 f.  
**Camellin** : Vork., Darst., Eig., Lösl. 977; Verh., Formel 978.  
**Camphen** : Darst., Schmelzp., Siedep., Eig., Lösl., sp. G., optische Eig. 687; Chlorhydrat 688; aus Campherdichlorid, Darst. 687, 646; inactives, Darst. 890.  
**Camphene**, rechtsdrehende : Const. 889.

- Campher : Verh. gegen Fluorboräthylen 895; Const. 689; Umwandl. in flüssigen Campher, Verh. gegen Fluorbor, Oxydationsproducte 640; Verh. gegen Benzaldehyd, Metaldehyd, Chloral, Butylchloralhydrat, Chloralalkoholat 645, gegen Chlorsink 648 f., gegen Natronkalk, gegen alkoholisches Kali, Bromderivate, Isomerien, Verh. 650.
- Campher : aus Borneol, Darst., Identität mit dem gewöhnlichen Campher 646.
- Campher, flüssiger : Darst., Siedep., Erstp., sp. G., Verh., Eig. 640.
- Campherchloralalkoholat : Darst., Erstp., sp. G., sp. Rotation, Zus. 645.
- Campherchloralhydrat : Darst., Eig. 644 f.; Lösl., Verh., Erstp., sp. G., Rotation 645.
- Camphercymol : Identität mit dem synthetischen Cymol 888; Umwandl. in Carvacrol 809.
- Campherdichlorid : Darst., Schmelzp., Eig., Verh., sp. Rotation, Umwandl. in Camphen 637, 645.
- Camphersäure : Bild. 647; Rotation, Darst. 648; Identität oder Isomerie mit Cholesterinsäure 1006.
- Camphersäure aus Borneol : Schmelzp. 646.
- Camphersäureanhydrid : Rotation, Krystallf. 648.
- Camphin : Bild. 689.
- Camphinsäure : Eig., Lösl., Rotation, Verh., Darst., Salze 647 f.
- Campholsäure : Nichtbild. 647; Bild., Schmelzp., Zus., Siedep., Rotation 649; Darst., Krystallf. 650.
- Camphoronsäure : Darst. 641; Rotation 648.
- Canadabalsam : Abstammung, Gewg., Eig., Zus., Anw. 988.
- Cancrinin : Anal. 1240 f.; Const., Vork. 1241; Krystallf., Formel 1243.
- Cantharen : Bild., Zus., Eig., Darst., Siedep., Verh. 835.
- Canthariden : amerikanische 1018.
- Cantharidin : Reactionen 1082.
- Cantharsäure : Const., Krystallf. 834; Salze, Verh. 835.
- Cantharsäure-Aethyläther : Siedep. 835.
- Capillaritätserscheinungen : Kritik der Theorien 63.
- Caprinsäure : Vork. einer nahe stehenden Säure 977 f.
- Capronsäure : aus Methylpropylamin, Verschiedenheit von Diäthylamin, aus Diäthylcarbinol 874; aus Diäthylcarbinoljodür, Identität mit Diäthylacettsäure 724; Bild. 728; Salze, Utera. 730; Vork. 1008; Bild. 1011, 1019; aus Jodwasserstoff. Amyla, siehe Methylpropylacettsäure.
- Capronsäure-Leucain : Bild. 938.
- Caprylalkohol : gewöhnlicher, Verh. gegen Borsäureanhydrid 530; Verh. 662.
- Capsaicin : Reinigung, Formel, Verh., Oxydation, Verh. 958.
- Caramel : Anw. zur Weinfärbung 1161.
- Carbaminsulfotessigsäure : Identität mit Carbaminthioglycolsäure, Schmelzp. 860.
- Carbaminthioglycolsäure : Identität mit Carbaminsulfotessigsäure, Bild. von Cyansäure beim Erhitzen 860.
- Carbanilid : Verh. 855; Bild. 525, 691.
- Carbasol : Vork. im Rohanthein, Schmelzp. 397; Darst. aus Rohantheinen 398.
- Carbasol-Pikrinsäure : Darst. 397.
- Carbogallussäureäther : Darst., Eig. Lösl., Schmelzp. 818.
- Carbokomensäure-Aethyläther : Darst., Formel, Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 785.
- Carbolsäure : Wärmeentwicklung mit Kalilauge 118; Verh. zu Cymenol, Verh. der Salze zu Borsäure 114, gegen Schlangengift 1014; Nachw. 1077; Erk. im Harn 1098; siehe Phenol.
- Carbols. Kalium : Verh. zu Cymenolstoff 114.
- Carbonate : Ablagerung 1280.
- Carbonnaminensäure : aus Umea barkata, Salze, Identität mit der Ummea aus Zeora sordida und Umea acida 830.
- Carbopyrotritorsäure : Darst., Zus., Eig., Lösl., Schmelzp., Verh., Basisirte Salze 732 f., Const. 733.
- Carbopyrotritorsäure-Aethyläther : Zus., Schmelzp. 732; Const. 733.
- Carbothialdin : Verh. gegen theurgans. Kalium, Const. 859.
- Carbothialdinchlorhydrat : siehe chlorwasserstoff. Carbothialdin.
- Carboxyamidobenzoësäure : Bild., Formel 774.
- Carboxyamidobenzoësäure-Aethyläther : Eig., Schmelzp. 774.

hexylacetoninsäure : Bild. 884.  
 hydroacetonamin, siehe Amidotri-  
 methyloxypropyloearbylamin.  
 ka papaya : Vork. eines pepsinähn-  
 lichen Fermentes in den Früchten 1087.  
 kin : Absorptionsspectrum 178, 180.  
 kalkit : Verarbeitung auf Chlorkalium,  
 Darst. 1196 f.  
 knoblauch : Vork. 1169.  
 thamin, siehe Safflorcarmin.  
 vacrol : Bild. von Camphin und Lan-  
 than bei der Darst. 639; Verh. gegen  
 Jodhydrat 785; Umwändl. in Iso-  
 xycuminsäure, Darst., Siedep., opti-  
 sche Eig., Erstp. 809; Eig., Schmelzp.,  
 Verb. 810; siehe Thymol aus Campher.  
 cin : Zers. 984; Peptonisirung 985;  
 Vork., 963, 1018; Best. in der Milch  
 992 f.  
 salzl : Einfluß auf die Spectren ge-  
 leiter Stoffe 177.  
 schin : Darst., Anhydride 958 f.;  
 Verb. 954; vermuthliches Vork. 985.  
 schine verschiedenen Ursprungs :  
 Unters. 954 f.  
 schu : Unters. der Catechine aus  
 verschiedenen Sorten 954; Werthbest.  
 986.  
 hartinsäure : Vork. 966.  
 hartomannit : Vork., optische Eig.,  
 Verb. 966; Zus. 967.  
 lin : Darst., Anw. 1195.  
 mneorlean : Farbstoffe 959.  
 mnepeffer : Unters. 958.  
 nirt (Cörsulignon) : Beziehung zu  
 yrogallussäure-Dimethyläther 567 f.;  
 Const. 568.  
 nstrin : Vork., Eig. 972.  
 nstrus obscurus : Anal. der Blätter  
 72.  
 nlold : Unters. 1175.  
 nlose : Nitroderivate 923 f.; Verh.  
 24; Verhinderung der Bild. 951; der  
 eigmutter 1080; Verh. gegen Phlo-  
 glucin 1086; Isomerie mit Rüben-  
 zucker 1155; Best. in der Hefe 1158;  
 Trennung von Thierfaser 1175; siehe  
 allstoff.  
 nlose der Hefe, siehe Hefecellulose.  
 nent : Gährung des Mostes in Ce-  
 nentfässern 1162.  
 : Vork. in der Sonne 185; Vork.  
 45; Scheid. von Lanthan und  
 Didym 246, 1059 f.  
 k : Darst. von Didym und Lanthan

245 f.; Zusammengesetztheit des Di-  
 dym 200.  
 Cerite : Aufschluß durch Flußsäure 262.  
 Ceritmetalle : Formel und Eig. der  
 Oxyde, des Doppelsalzes mit schwefels.  
 Kalium 243; siehe Didym, Cer und  
 Lanthan.  
 Ceroxyd : Trennung von Lanthanoxyd  
 und Didymoxyd 246.  
 Cerylalkohol : vermuthliches Isomeres  
 978 f.  
 Cetylalkohol : Esterbild. 514; Vork.  
 1018.  
 Cevadillin (Sabadillin) : Vork., Darst.,  
 905 f.; Eig., Lösl., Zus. 907; Verh.  
 908.  
 Cevadin (Veratrin) : Vork., Darst., Verh.,  
 Schmelzp. 905 f.; Zus., Salze 906;  
 Const., Verh. 907; Isomere 908.  
 Cevadinsäure : Bild. 905; Darst., Salze,  
 Siedep., Erstp., Verh. 906.  
 Cevillin : Bild. 908.  
 Cevin : Darst., Eig. 906 f.; Lösl.,  
 Schmelzp., Zus. 907; Vork. 908.  
 Chabasit : Verh. 1198.  
 Chamäleinblau : Fluorescenz 162.  
 Chamäleingrün : Fluorescenz 162.  
 Chamäleinroth : Fluorescenz 162.  
 Chamäleon, siehe übermangans. Kalium.  
 Chauce's optisches Glas : spezifisches  
 Inductionsvermögen 147.  
 Charkot'sche Krystalle : Vork. 1003 f.  
 Chatterson's Composition : spezifisches  
 Inductionsvermögen 147.  
 Chemie : Beziehungen zur Pflanzenphy-  
 siologie 939.  
 Chemische Prozesse : Gesetze 16; Ein-  
 fluß der Temperatur 18.  
 Childrenit : Krystallf., Zus. 1281.  
 China : Opiumgew. 872.  
 Chinaalkaloide : mikroskopische Reac-  
 tionen mit Sulfocyankalium 875;  
 Werthbest. käuflicher 873; No-  
 menclatur 874 f.; Verh. 876; Verh.  
 der Alkylhalogenverbh., Const. 879 f.;  
 Verh. 890; Natur des Sauerstoffs in  
 denselben und ihren Oxyderivaten  
 910.  
 Chinapflanzen : Cultur, Alkaloide 873 f.  
 Chinarinden : Unters., Werthbest. 874.  
 Chinasäure : Unters. 775.  
 Chinetin : vermuthliche Bild. 877 f.;  
 Verh. 878.

Chinhydron : Bild. 528, 651, 1025.

Chinhydron, eines Kohlenwasserstoffes aus den Pinakolinen des Styrolenalkohols : Zus., Eig., Lösl., Verb. 536.

Chinidin (Conchinin) : Nichtvork. 874; Bild. aus Chinin im Organismus 881; siehe auch Conchinin.

Chinin : Verb. des jodwasserstoffsäuren mit Jodwismuth 294 f.; Best. in der Rinde von Cinchona pubescens 874; Nachw., mikroskopische Unters. 875; Verb. 876; Oxydation, Identität der Dicarboxypyridinsäure aus Chinin mit der aus Picolin 877; Umwandl. in Chinidin im Organismus, Best., Lösl., 881; Verb. mit Harnstoff 882; Nichtvork. 892; Reactionen 1082; Scheid. von Cinchonidin 1088.

Chininmonohydrat : Lösl. 881.

Chininsurrogat : Unters. 891 f.

Chinintannate : Unters. 876 f.

Chininum dimuriaticum carbamidatum, siehe chlorwasserstoffs. Chininharnstoff.

Chinizarin : Spectrum 177; Const. 611.

Chinolin : Darst., Siedep., Nichtbild., Chlorhydrat 876; Verb. 891.

Chinon! : Bild. 528; Bild. der Bromderivate 529; Darst., Verb. gegen Salpetersäure 563; Darst. 651; Umwandl. in Chinhydron 1025.

Chinon eines Kohlenwasserstoffes aus den Pinakolinen des Styrolenalkohols : Schmelzp., Eig., Zus., Lösl. 535; Verb. gegen schweflige Säure, Verb., Verb. mit saurem schweflige. Natrium 536.

Chinon des Kohlenwasserstoffes  $C_{10}H_{10}$  aus Styrolenalkohol : Verb. 400; Verb. gegen alkoholisches Ammoniak 401.

Chinon aus  $\beta$ -Phenylendiamin : Zus. 467.

Chinovasäure : Vork. ähnlicher Körper 971.

Chinovin : Vork. ähnlicher Körper 971.

Chitin : Unters. 929 f.

Chlor : Chlorgehalt des arotischen Wassers und Eises 27; absoluter Siedep. 86; Lösungswärme 80; Wärmeentbindung bei der Verb. mit Kohlenoxyd 98, mit Wasserstoff 99; Verdrängung durch Sauerstoff, Brom, Jod 101; Verbindungswärmen der Metalle mit Chlor 102; Verb. gegen Bromide und Jodide, gegen wasserfreie Metalloxyde 108; Wärmeentbindung mit Aluminium, Zinn 106, mit Phosphor

107, mit Arsen 108, mit Silicium 109, mit Bor 110, mit Wasserstoff 111; Abscheidung durch Sauerstoff 112; Chloraluminium 106; Verb. gegen Kohlenoxyd 107; Abscheidung aus Phosphortrichlorid durch Sauerstoff 107, aus Phosphortriiodid 107, aus Sauerstoffchlorid 108, aus Chlorsilicium 109, aus Borchlorid 110; Verbindungen von Brom, Jod und Schwefel 111; aus Salzsäure durch Sauerstoff, Verb. gegen Wasser, thermische Abscheidung für Brom 111, 112, durch Sauerstoff 111; Entbindung aus Chlorid durch Schwefelwasserstoff 112; Electricitätserrregung beim Contact mit festen Körpern 138, 139; Verb. mit Platin 139; Refraction gegen Wasser 165; Spectrum 174; optische Eigenschaften 174; Darst. von flüssigem 212; Aggregationszustand 212; Einw. auf Phthaloleine 562, auf Salicylenoxyd 678 f.; Best. in salinischem Harn 923 f.; absoluter Siedep. 1088; Best. im Wasser 1042; Siedep. 1118 f., 1124 f.

Chloracetal : Verb. gegen Natrium 412.

m-Chloracetanilid : Verb. gegen Natrium 462.

Chloracetophenon : Verb. 638.

Chloracetyl, siehe Acetylchlorid.

Chloracetylbromid : Darst. 408.

Chloracrylsäure : aus Glyoxal 638.

Chloräthyl : Refraction des Dampfes gegen Luft 165.

Chloräthylenchlorür : Verb. gegen Natrium 412.

Chloräthylschwefels. Methylamin 412.

Chloral : wasserfreies, Schmelzpunkt 35; Verbh. mit Natrium 391; Verb. gegen Dimethylamin 412.

Bild. 520; Verb. gegen Campher 520; Umwandl. in Dichloracetat 520.

Einw. auf Glycolsäure 658.

Chloralalkoholat : Verb. gegen Natrium 412.

Chloralamin : Verb. mit Natrium 412.

Chloralhydrat : Dissociation 1082.

Verb. mit Benzamid 388; Verb. gegen Rhodanammonium 618.

Chloralid : Unters. 688.

Chloralide : Unters. 688.

Chloraldehydtypus : bromhaltige Verbb. 680.

Chlorallyl : Refraction des Dampfes gegen Luft 166.

Chloraluminium : Einfluss auf die Aetherification 14; Bildungswärme aus den Elementen, Verh. gegen Sauerstoff 106; Zus. 244; Verbb. mit aromatischen Kohlenwasserstoffen 381; Anw. zur Oxydation von Benzol und Toluol 34; Anw. zur Darst. von Leuchtgas aus Petroleum 1166.

Chloraluminium-Benzol : Darst., Eig., Verh., sp. G., Erstp., Schmelzp. 381.

Chloraluminium-Toluol : Darst., Eig., sp. G., Erstp., Verh. 381.

Chlorammonium : Gefrierpunkt und Dampfspannung einprocentiger Lösungen 55; Zers. durch trockenes Chlorzink 97; Anw. der Lösung als Erregungsfähigkeit 134; Dissociation 191; Verh. im Organismus 992 f., Darst., Anw. 1125.

Chloranil : Bild. 565 f., 752 f.

Chloranilin : Verh. 434; Chlorirung 462, 463.

Chloranisol : Darst., Zus., Verh. 553.

Chlorantimon : Verh. gegen Sulfurylchlorid 208.

Chlorantimon ( $\text{SbCl}_3$ ) : elektrische Leitung und chemisches Verh. 149.

Chlorarsen (Arsenrichlorid) : Verh. gegen Sauerstoff 108; elektrische Leitung und chem. Verh. 149; Einw. auf Quecksilberdinaphtyl, Verh. gegen Benzol 867.

Chlorbaryum : Einfluss auf die Aetherification 14; Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 89; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 91.

Chlorbaryumhydrat ( $\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) : Fortnahme des Wassers durch einen trocknen Luftstrom 57.

Chlorbensaldehyd : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh., Verh. 622.

Chlorbenzol : Bild. 370.

Chlorbensolsulfocchlorid : Bild. 416.

Chlorbensolsulfosäure : Bild. 416.

Chlorbensylchlorid : Umwandl. in p-Chlorbensaldehyd 622.

Chlorbensylverbindungen : Unters. der Eig. 417 f.

Chlorberyllium : Darst. 241 f.; Zus. 243; Flüchtigkeit, Dissociation 244.

Chlorblei : sp. G. des Dampfes 33; Bildungswärme 118; elektrische Eig. 147; technische Darst. 1124 f.; Anw. 1125.

Chlorbor (Trichlorid) : Verh. gegen Sauerstoff 110; Bild. 280.

$\alpha$ -Chlorbromäthan : Darst., Zus., Siedep., sp. G., Erstp. 410.

Chlorbromäthylen : Darst., Zus. Siedep., Verh. gegen freien Sauerstoff 408; siehe Aethylenchlorbromür.

Chlorbromäthylen, flüssiges : Polymerisation 408.

Chlorbromäthylen, festes : Zus., Bild. 408.

$\alpha$ -Chlorbromäthylen : Darst., Zus., Siedep., Verh. 410.

Chlorbromderivate : der Olefine, Darst., 408 f.

Chlorbromlösung : Darst., Anw. 408 f.

Chlorbrompropylen : Darst., Siedep., Zus. 408.

Chlorcadmium : sp. G. 25; als Kryogen, Kryohydrat 56; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90.

Chlorcadmium-Chlorbaryum : sp. G. 25. Chlorcadmium-Chlorrubidium : Zus., Darst., Eig. 287.

Chlorcadmium-Chlorschwefel : sp. G. 25. Chlorcalcium : Absorptionsspectren 183 f.

Chlorcalcium : Einfluss auf die Aetherification 14; Abgabe von gebundenem Wasser an Aetsnatron, Trocknen von Gasen 16; Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 89; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 91; Spectrum 174; Anw. zur Extraction des Kupfers aus Kiesen 1108 f., zur Darst. von Chlor 1118.

Chlorcalcium-Ammoniak : Verbindungswärme mit Salzsäure 97.

Chlorcalcium-Pepton : Zers. durch Dialyse 62.

Chlorchinonimid : vermuthliche Bild. 501.

Chlorechrom (Chlorid) : Zus. 244.

Chlorechrom (Chlorür) : Verh. 274.

Chlorchroms. Kalium : Lösungswärme 94; Elektrolyse 152.

Chlorcrotonsäureäther : Verh. gegen Cyankalium 321.

Chlorcyan : öliges, Bild. 332.



- Chlorcyangoldbaryum : Zus., Eig. 333.  
 Chlorcyangoldkalium : Zus., Verh. 333.  
 Chlorcyangoldstrontium : Zus., Eig. 333.  
 Chlorcyangoldzink : Zus., Darst. 334.  
 Chlorcymol aus Thymol : Oxydationsproduct 420.  
 Chlordiasohydrocyanpararosanilin : Eig. 480; Golddoppelsalz 481.  
 Chlordiasoparaleukanilin : Eig. 480.  
 $\alpha$ -Chlordibromäthan : Zus., Darst., Siedep., sp. G., Erstp., Verh. gegen alkoholisches Kali 410.  
 $\beta$ -Chlordibromäthan : Zus., Darst., Siedep., Erstp., sp. G., Verh. gegen alkoholisches Kali 410.  
 $\alpha$ -Chlordibromäthylen : Darst., Siedep., sp. G., Erstp. 410.  
 Chlordibromallyl : Zus., Darst., Siedep. 408.  
 Chlordidym : Zus. 244.  
 Chlordidym-Chlorgold : Zus., Eig. 247.  
 Chlordidym-Chlorplatin : Darst., Zus., Eig. 246 f.; Zus. 250.  
 Chlordinitrobenzol : Verh. gegen Ammoniak 329; Schmelzp., Reduktionsproduct 465.  
 Chloreisen (Eisenchlorid) : Dialyse einer Lösung durch Pergamentpapier 62; Dissociation 126; Verh. gegen salpeters. Salze, gegen chlora. Natrium, gegen schwefels. Salze 128, gegen essigs. Salze 128, 129; Anw. zu einem galvanischen Element 184; Zus. 244; Unters. 264; Verh. gegen Natriumamalgam 306; Anw. 1166; Anw. zum Gerben von Häuten 1176.  
 Chloreisen (Eisenchlorid)-Chlorammonium : Darst., Eig. 214.  
 Chloreisen (Eisenchlorid)-Chlorkalium : Darst., Eig. 214.  
 Chloreisen (Eisenchlorid) : Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90; Anw. des Lösung zu einem Element 184.  
 Chloreisen ( $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) : Bild. 218.  
 Chlorerbium ( $\text{ErCl}_3$ ) : ultraviolettes Absorptionsspectrum 182.  
 Chlorerbium ( $\text{Er}_2\text{Cl}_6$ ) : Zus. 244.  
 Chloressigsäure-Aethyläther : Verh. gegen Methylsulfid 685 f.  
 Chlorgallium : Darst., Eig. 254.  
 Chlorgold (Chlorid) : Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90; Spectrum 174; Verh. gegen Arsen 231; gegen Schlingengift 1014.  
 Chlorgold-Chlorärsium (Chlaurgoldchlorid) : Zus., Eig. 238.  
 Chlorgold-Chlordidym : Zus., Eig. 247.  
 Chlorgold-Chlorlanthan : Zus., Eig. 247.  
 Chlorgold-Chlorrubiidium (Rubiidiumchlorid) : Zus., Darst., Eig. 238.  
 Chlorgold-Chlorrubidium (Rubiidiumchlorür) : Bild. 238.  
 Chlorhydrat, siehe die chlorwasserigen Salze.  
 Chloride : der Metalle, Verh. gegen Wärme der Verb. mit Ammoniak 181; der Metalle, elektromotorische Spannungen 181; der Metalle, Darst. höheren 192 f.; des Schwefels, Dissociation der höheren 209; Verh. Zink 1108; Absorption durch Boden 1140.  
 Chloriridium : Anw. 1165.  
 Chloriridium (Seesquichlorid)-Chlorammonium : Darst., Eig. 317.  
 Chlorit : Anal. 1247.  
 Chlorjod (Trichlorjod) : Verh. Schwefelkohlenstoff 217, gegen Iod 412.  
 Chlorjodacetylen, siehe Acetylenjodür.  
 Chlorjodäthylen, siehe Äthyljodür.  
 Chlorjodäthyliden : Zus., Darst., Siedep., sp. G., Eig. 414.  
 Chlorkalium : Einfluss auf die Gefrierpunktsenkung 14; Gefrierpunkt und Lösungswärme 86; Verh. zu Natrium zu Carbonsäure 114; Bedeutung für die Pflanzen 940; Verwendung Bleiglätte auf Kali, Potasche, und andere Produkte 1184 f.; Verh. in Sulfat 1126.  
 Chlorkalk : Verh. zu Schwefelsäure 115; Zus. bei Anw. arsenhaltiger Säure 1122.  
 Chlorkobalt (Kobaltchlorür) : Verh. gegen Kryohydrat 56; Verh. gegen Glycerin auf die Farbe des freien Salzes 57; Wärmeentwicklung bei der Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90; Absorptionsspectrum, Spectrum 178; Verh. mit Arsen

- Chlorkohlenoxyd** : Einw. auf Xylol 682; Darst. 678 f.; siehe Kohlenoxychlorid.
- Chlorkohlensäure-Aethyläther** : Verh. gegen Guanidin 350; Einw. auf Dichlorhydrin, Epichlorhydrin und Allylalkoholdibromür und Natriumamalgam 407; Darst., Einw. auf Alkohol und Kaliumcyanat 674.
- Chlorkohlenstoff** ( $C_2Cl_4$ ) : elektrische Leitung 149.
- Chlorkohlenstoff** ( $C_2Cl_6$ ) : elektrische Leitung 149; Einw. auf Pyrogallussäure-Dimethyläther 599.
- Chlorkohlenstoff** ( $CCl_4$ ) : elektrische Leitung 149; siehe Tetrachlorkohlenstoff.
- Chlorkupfer** (Kupferchlorid) : Einfluss auf die Aetherification 14; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90; Verh. mit Schwefelsäure, Verh. gegen Salzsäure 1119.
- Chlorkupfer** (Kupferchlorür) : Bildungswärme 113.
- Chlorkupfer-Chlorkalium** : Darst., Verh. 314.
- Chlorlanthan** : Zus. 244.
- Chlorlanthan-Chlorgold** : Zus., Eig. 249.
- Chlorlanthan-Chlorplatin** : Zus., Eig. 248; Zus. 250.
- Chlorlithium** : Umkehrung der Spectralinie 182.
- Chlormagnesium** : Einfluss auf die Aetherification 14; Zers. durch Dialyse 62; Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 89; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 91, Anw. zur Darst. von Chlor 1118; Wirk. 126; Vork., Bild. 1128; Anw. zum Carbonisiren der Wolle 1175 f.
- Chlormaleinsäureäther** : Siedep., sp. G., Verh. gegen Cyankalium 822.
- Chlormangan** (Manganchlorür) : als Kryogen, Kryohydrat 56; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90; Verh. gegen übermangans. Kalium 276 f.
- Chlormangan** (Tetrachlorid) : vermuthliche Bild. 277.
- Chlormangan-Chlorcalcium** : Darst., Zus., Eig. 237.
- Chlormangan-Chlorrubidium** : Darst., Zus., Eig. 237.
- Chlormethyl** : Refraction gegen Luft 165; Gewg. 1184 f.
- Chlormethylthioharstoff** : Darst., Chloroplatinat 855.
- Chlornaphtylamin** : Darst., Lösl., Eig., Schmelzp., Salse, Acetylverbindung 472.
- Chlornatrium** : Einfluss auf die Aetherification 14; übersättigte Lösungen 59, 60; Verh. gegen Unterphosphorsäure 224; Bedeutung für die Pflanzen 940; Umwandl. in Soda durch Magnesiumdicarbonat 1128; Anw. 1154; Best. in englischen Bieren 1160; aus Natronseen Aegyptens, Krystallf. 1219.
- Chlornatrium-Chlorplatin** (Chlornatrium-Platinchlorid) : Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 88; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 91.
- Chlornickel** (Nickelchlorür) : Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90.
- Chlornickel** : als Kryogen, Kryohydrat 56.
- Chlornitobium** (-pentachlorid) : Darst., Eig., Verh. 300.
- Chlornitobium** (-trichlorid) : Darst., Eig. 300.
- Chlornitroanilin**, siehe Nitrochloranilin.
- Chlornitroaniline** : Darst., Unters. 468 f.
- Chlornitroderivate** : aromatische, Verh. gegen Schwefelalkalien 430 f.
- Chlornitrophenylendiamin** : Const., Darst., Schmelzp., Eig., Lösl. 417.
- Chloroform** : Schmelzp., Erstarrung 85; Refraction des Dampfes gegen Luft 165; Einfluss auf die Spectren gelbeter Stoffe 177, 180; Verh. eines Gemisches mit Chloral und Naphtalin gegen Schwefelsäure 891; Gehalt des künftlichen an Amylalkohol 412; Verh. gegen Benzol und Aluminiumchlorid 478; Best. im Harn 1098.
- Chlorogenin** : Unters., Vork. 893; Vork. 969.
- Chlorophyll** : Fluorescenz 161; Spectrum 177 f.; Bild. in den Pflanzen 940; Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern, Bild. 945; Verh. 948, 951, 952, 958; Best. im Add-Add 972, im Techuking 973; Vork. 971, 1018; Darst. 1194.

- Chlorpurpureochromchlorid: Zus., Darst., Eig., Umsetzungen 274.  
 Chlorpurpureochromnitrat: Darst., Zus., Eig. 274.  
 Chlorpurpureochromsiliciumfluorid: Darst., Zus., Eig. 274.  
 Chlorpurpureokobaltbromid: Darst. 279; Eig., Lösl. 280.  
 Chlorpurpureokobaltchlorid: Darst. 279.  
 Chlorpurpureokobalthydrat: vermuthliche Nichtexistenz 279.  
 Chlorpurpureokobaltjodid: Darst., Eig., Verh. 280.  
 Chlorpurpureokobaltplatinbromid: Zus., Darst., Eig. 280.  
 Chlorpurpureokobaltplatinchlorid: Darst. 279.  
 Chlorpurpureokobaltquecksilberbromid: Darst., Zus. 280.  
 Chlorpurpureokobaltquecksilberchlorid: Darst., Zus. 280.  
 Chlorpurpureokobaltquecksilberjodid: Darst., Zus. 280.  
 Chlorpurpureokobaltsiliciumfluorid: Darst. 279, 281; Eig., Krystallf. 281.  
 Chloroxyknallplatin: Darst. 210 f. Verh. 312.  
 Chlorpalladammin (neues): Zus., Darst., Eig. 316.  
 Chlorpalladium: Spectrum 174.  
 Chlorpalladium (Palladiumchlorür): Bildungswärme 118; Umsetzung 316.  
 Chlorpalladium-Chloräcium (Cäsiumpalladiumchlorür): Zus., Darst., Eig. 237.  
 Chlorpalladium-Chlorammonium (Palladiumchlorid-Chlorammonium): Darst., Eig. 316.  
 m-Chlorphenol: Darst. 542 f.; Siedep., Eig., Schmelzp., Verh. 548.  
 Chlorphenylendiamin: Darst., Schmelzp. 465.  
 p-Chlorphenylphtalimid: Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 789.  
 Chlorphosphor (Phosphortrichlorid): Bildungswärme 107; Refraction des Dampfes gegen Luft 165.  
 Chlorphosphor (Phosphorpentachlorid): Bildungswärme 107; Einw. auf Schwefelsäure 208, auf Brennstaubensäure 700 f.  
 Chlorpikrin: Bild. 563.  
 Chlorplatin: Spectrum 174.  
 Chlorplatin (Platinchlorür): Bildungswärme 118; Verh. gegen Phosphorplatinchlorür 315.  
 Chlorplatin (Platinchlorid): gegen Schlangengift 1014.  
 Chlorplatin-Chloräthylbensamid: Eig., Zus. 337.  
 Chlorplatin (Chlorür)-Chlorammonium: Zers. 312.  
 Chlorplatin-Chlorammonium (Platinammiak): Umwandl. in stickstoffhaltige Platinverbindungen 309 f.  
 Chlorplatin-Chloridicyandiamin: Eig. 347.  
 Chlorplatin-Chlorididym: Darst., Zus., Eig. 246 f.; Zus. 250.  
 Chlorplatin-Chlorlanthan: Zus., Eig. 248; Zus. 250.  
 Chlorplatin-Chlornatrium: Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 88; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 91.  
 Chlorplatin-chlorwasserstoffs. Propenylphenylendiamin: Eig. 471.  
 Chlorplatin-chlorwasserstoffs. Tolufurinaldehydin: Eig., Lösl. 455.  
 Chlorplatin-chlorwasserstoffs. Tribenzylamin: Krystallf. 476 f.  
 $\alpha$ -Chlorpropionsäure: Identität der Thiomilchsäure aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäure und aus Brennstaubensäure 697.  
 Chlorquecksilber (Quecksilberchlorid): Gefrierpunkt und Dampfspannung einprocentiger Lösungen 55; Verh. gegen Aluminium 245, gegen Schwefelsäure 308; als Mittel gegen Schlangengift 1014.  
 Chlorquecksilber (Quecksilberchlorür): Bildungswärme 118; siehe Calomel.  
 Chlorquecksilber-Chlorrubidium (Rubidiumquecksilberchlorid): Darst., Zus., Eig., Verh. 238.  
 Chlorquecksilber-chroms. Ammonium: sp. G. 25.  
 Chlorquecksilber-Cyanquecksilber: sp. G. 25, 925.  
 Chlorquecksilber- (Quecksilberchlorid) -Syntonin: Zers. durch Dialyse 61.  
 Chlorrubidium: Absorptionsspectrum 183 f.; Verh. in Pflanzen 951.  
 Chlorsäure, Verh. zu Wasserstoff 195.  
 Chlors. Baryum: Lösungswärme 83; Verh. zu Wasserstoff 195.  
 Chlors. Blei: Verh. zu Wasserstoff 195.  
 Chlors. Kalium: Gefrierpunkt und Dampfspannung einprocentiger Lösungen 55; übersättigte Lösungen 53, 60; Lösungswärme 82; Elektrolyse

- 158; Reduction 192; Verh. zu Wasserstoff 193 f.
- Chlors. Kupfer : Verh. zu Wasserstoff 195.
- Chlors. Natrium : Verh. zu Eisenchlorid 198; Drehungsvermögen für verschiedene Farben 187; Verh. zu Wasserstoff 195.
- Chlors. Quecksilber : Verh. zu Wasserstoff 195.
- Chlorschwefel ( $S_2Cl_2$ ) : Einw. auf Benzol 384.
- Chlorselen ( $SeCl_4$ ) : Verh. zu Sulfuryloxychlorid, zu Pyroschwefelsäure 207; zu Schwefelsäure, zu Pyrosulfurylchlorid 208.
- Chlorsilber : Bildungswärme 118; Verh. gegen die ultravioletten Strahlen 189; Reduction durch Metalle, durch Wasserstoff 306; Verh. gegen Licht 1068.
- Chlorsilber (Chlorür) : vermuthliche Bild. 1068.
- Chlorsilber-Ammoniak : Verbindungswärme mit Salzsäure 97.
- Chlorsilicium : Verh. gegen Sauerstoff 109, gegen Sulfuryloxychlorid 208.
- Chlorstrontium : Einfluß auf die Aetherification 14; Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 89; Spectrum 174; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 91.
- Chlorsulfo-p-brombenzoesäure, siehe Sulfo-p-brombenzoylchlorid.
- Chlorterbium ( $TrCl_3$ ) : ultraviolettes Absorptionsspectrum 182.
- $\alpha$ -Chlortetrabromkthan : Zus., Eig., Siedep., sp. G. 410.
- Chlorthallium (Thalliumchlorür) : sp. G. des Dampfes 33; Siedep. 36; Lösungswärme 92.
- Chlortitan ( $TiCl_4$ ) : Darst. 193; Verh. gegen Sulfuryloxychlorid 208.
- Chlortoluylsäure : Identität der entsprechenden Oxytoluylsäure mit Oxytoluylsäure aus Cymol, aus Sulfotoluylsäure und Bromtoluylsäure 785.
- $\alpha$ -Chlortribromkthan : Zus., Darst., Siedep., sp. G., Erstp., Verh. gegen alkoholisches Kali 410.
- Chlortriphenylmethan : Darst., Siedep., Eig. 478; Verh. 479.
- Chlorverbindungen : der Metalle der alkalischen Erden, Bildungswärmen 118.
- Chlorwasserstoff : Bildungswärmen der Hydrate 94; Verbindungswärme mit Chlorsilber-Ammoniak, mit Chlorsink-Ammoniak, mit Chlorcalcium-Ammoniak 97; Verh. gegen Sauerstoff 111; Verh. gegen Metalle 112; Wärmeentwicklung mit Kalilauge, Bildungswärme 113; Leitungswiderstand der verdünnten Lösungen 142, 148; Leistungsvermögen des verdichteten 148, 150; Einw. auf krystallisirte rauchende Schwefelsäure 206; Ursache der Absorption durch Salze 228.
- Chlorwasserstoff-Acetylamid, siehe Acetylamidchlorhydrat.
- Chlorwasserstoff-Terpen : siehe Terpenchlorhydrat.
- Chlorwasserstoff-Terpentinöl, festes : Verh. gegen Natrium 390.
- Chlorwasserstoff-Terpentinöl, flüssiges : Verh. gegen Natrium 391.
- Chlorwasserstoff-Tetramethyläthylenglicol : Eig., Sdp., sp. G. 586.
- Chlorwasserstoff-Trivalerylen : siehe Trivalerylenmonochlorhydrat.
- Chlorwasserstoffsäure : Verh. gegen colloidales Eisenoxyd 127.
- Chlorwasserstoffs. Aethenylisodiphenylamidin : Eig., Platindoppelsalz 747.
- Chlorwasserstoffs. Aethylamin : Darst. 486.
- Chlorwasserstoffs. Aethylnaphtylamin : Lösl., Schmelzp., Eig., Platinsalz 752.
- Chlorwasserstoffs. Amidoazobenzol : Darst. 469.
- Chlorwasserstoffs. Amidodimidonaphtol : Zus., Darst., Lösl., Eig., Verh., Platindoppelsalz 602.
- Chlorwasserstoffs. m-Amidophenol : Lösl., Verh. 547.
- Chlorwasserstoffs. p-Amidophenol : Bild. 551.
- Chlorwasserstoffs. Amidotrimethylbutylactinsäure : Darst., Krystallf. 448.
- Chlorwasserstoffs. Amidotrimethyloxybutyronitril : Eig., Formel, Platindoppelsalz 444.
- Chlorwasserstoffs. Anilin : Verh. gegen Nitrosylsilber 327, gegen Chlorjod 449, gegen Chlorkalk 494 f.; Bild. 462; Einwirk. auf Glycerin 525.
- Chlorwasserstoffs. Anilinsalze : Schwarzfärbung durch doppelt-chroms. Kalium 462.
- Chlorwasserstoffs. Aniluvitoninsäure : Darst., Zus., Eig., Lösl. 888 f.; Verh., Platindoppelsalz 884.

- Chlorwasserstoffs. Benzoldiacetonamin : Eig., Löl., Zus., Golddoppelsals, Platindoppelsals 447.
- Chlorwasserstoffs. Benzonylamidotolylamin : Zus., Eig. 750.
- Chlorwasserstoffs. Benzonyldiphenylamin : Zus., Löl., Krystallf., Platindoppelsals, opt. Eig. 744.
- Chlorwasserstoffs. Benzolimidothioamyläther : Zus., Eig. 828.
- Chlorwasserstoffs. Berberin : Darst. 895.
- Chlorwasserstoffs. Carbothialdin : Verh. gegen Eisenchlorid 859.
- Chlorwasserstoffs. Chinidin (Conchinin)-Harnstoff : Darst. 882.
- Chlorwasserstoffs. Chinin : Unters. 875.
- Chlorwasserstoffs. Chinin-Harnstoff : Darst., Krystallf., Löl., Eig., Schmelzp., Zus., Anw. 882.
- Chlorwasserstoffs. Diacetetonamin : Verh. gegen Blausäure 444.
- Chlorwasserstoffs. Diäthylhydrasin : Eig., 491.
- Chlorwasserstoffs. Diamidodiphenylsäure : Darst., Eig., Zinndoppelsals 818.
- Chlorwasserstoffs. m-Diamine : Verh. gegen Bittermandelöl 827.
- Chlorwasserstoffs. o-Diamine : Verh. gegen Bittermandelöl 827.
- Chlorwasserstoffs. p-Diamine : Verh. gegen Bittermandelöl 827.
- Chlorwasserstoffs. Dichinolin : Darst., Eig., Verh. 891.
- Chlorwasserstoffs. Dichloramidophenol : Darst., Eig., Löl., Verh. 502.
- Chlorwasserstoffs.  $\eta$ -Dichlornaphtylamin : Zus., Eig. 421.
- Chlorwasserstoffs. Dijodanilin : Darst., Eig., Löl., Verh. 449; Eig., Platindoppelsals 465.
- Chlorwasserstoffs. Dijod-m-nitroanilin : Darst., Verh. 450.
- Chlorwasserstoffs. Dimethylanilin : Bild. 472.
- Chlorwasserstoffs. Dimethylanilin-Chlorquecksilber(Chlorid) : Zus., Darst., Eig., Schmelzp., Löl. 452.
- Chlorwasserstoffs. Dimethylthetin : Darst., Eig., Löl., Platindoppelsals 682.
- Chlorwasserstoffs. Dipicolin : Platindoppelsals 440.
- Chlorwasserstoffs. Ditsin : Zus., Löl., Verh. 892; Unters. 893.
- Chlorwasserstoffs. Dithioanilin : Mischbild. 461.
- Chlorwasserstoffs. Echitannin : Verh. 898.
- Chlorwasserstoffs. Gaunidin, siehe Gaunidinchlorhydrat.
- Chlorwasserstoffs. Hexylen, siehe Hexylenchlorhydrat.
- Chlorwasserstoffs. Isodipyridin : Doppelsals mit Platinchlorid 440.
- Chlorwasserstoffs. Leukanilin : Umwandl. in Fuchsin 480; Verh. 481.
- Chlorwasserstoffs. Mercurialin-Chlorgold : Zus., Eig., Löl. 436.
- Chlorwasserstoffs. Methenyl-o-phenyldiamin : Zus. 470.
- Chlorwasserstoffs. Methylamin : Verh. gegen Nitrosylsilber 327.
- Chlorwasserstoffs. - Monobrom-o-o-amidoanisol : Darst., Eig., Löl., Verh. 546.
- Chlorwasserstoffs. Monojod-p-nitroanilin : Darst., Eig., Verh. 460.
- Chlorwasserstoffs. Monojod-o-toluidin : Darst., Eig. 450.
- Chlorwasserstoffs.  $\beta$ -Naphtamidin : Zus., Darst., Eig. 841; siehe  $\beta$ -Naphtamidinchlorhydrat.
- Chlorwasserstoffs. Naphtimidoläthyläther : Darst., Zus., Verh. 840.
- Chlorwasserstoffs.  $\beta$ -Naphtimidoläthyläther, siehe  $\beta$ -Naphtimidoläthylätherchlorhydrat.
- Chlorwasserstoffs.  $\alpha$ -Naphtylamin : Verh. gegen Naphtylamin 478; Einwirk. auf Bensonitril 749.
- Chlorwasserstoffs. Paraleukanilin : Darst., Eig. 479; Zus. 480.
- Chlorwasserstoffs. Pararosanilin : Umwandl. in Hydrocyanpararosanilin, Verh. 480.
- Chlorwasserstoffs. Phenylamin-Chlorkupfer (Chlorür) : Darst., Eig., Verh. 459.
- Chlorwasserstoffs. Phenylbenzaldehyd : Eig., Löl., Verh., Platindoppelsals 457.
- Chlorwasserstoffs. Phenylondiamin : Verh. gegen Furfural 467.
- Chlorwasserstoffs. -o-Phenylondiamin : Verh. gegen Anisaldehyd, gegen Benzaldehyd 456 f.
- Chlorwasserstoffs. Propionamidin : Darst., Zus., Eig., Verh. 840.
- Chlorwasserstoffs. Salze, siehe auch die ursprünglichen Verbindungen (Chlorhydrate) und salz. Salze.

- Chlorwasserstoffe.** Thiodicyandiamin, siehe Thiodicyandiaminchlorhydrat.
- Chlorwasserstoffe.** Tolnylendiamin : einfach-saures, Verh. 750.
- Chlorwasserstoffe.**  $\alpha$ -Toluylendiamin : zweifach-saures, Verh. 750.
- Chlorwasserstoffe.** Toluidin : siehe Toluidinchlorhydrat.
- Chlorwasserstoffe.** Triamidonaphtol : Darst., Doppelsalz mit Chlorsinn 601.
- Chlorwasserstoffe.** Triamidophenol-Zinnchlorür : Anw. zur Darst. von Hexabromaceton 886.
- Chlorwasserstoffe.** Tribensylamin : Kristallf. 477.
- Chlorwasserstoffe.** Vanillodiäcetonamin : Eig., Lösl., Platindoppelsalz 448.
- Chlorwasserstoffe.** p-Xylidin : Eig., Lösl., Verh. 472.
- Chlorytterbium** : Eig., Verh. 261.
- Chloryttrium** : Zus. 244.
- Chlorsink** : Einfluss auf die Aetherification 14; Siedep. 86; Dampfspannung wässriger Lösungen 64; (troeknes), Einw. auf Salmiak 97; Anw. in einem Braunsteinelement 188; gegen Schlangengift 1014.
- Chlorsink-Ammoniak** : Verbindungswärme mit Salzsäure 97.
- Chlorsinn** (Zinnchlorid) : Bildungswärme 106; elektrische Leitung und chemisches Verh. 149; Darst. 198.
- Chlorsinn**, (Zinnchlorür) : Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90; und Zinnchlorid, Bildungswärme 106; Absorption von Sauerstoff, Bild. von Zinnsäure und Zinnchlorid 107; Verh. gegen Sulfuryloxychlorid 208.
- Chlorwismuth** : Siedep. 86; Verh. 298.
- Chlorsäure** aus Menschengalle : Darst., Baryumsalz, Formel, Verh. 1004; Reduction und Oxydation 1008.
- Chlorsäure** : Darst., Zus., Eig., Lösl., opt. Eig., Salze, Verh. 1005.
- Cholesterilanilin** : Darst., Schmelzp., Lösl., Salze 1007.
- Cholesteriltoluidin** : Darst., Schmelzp. 1007.
- Cholesterin** : Nichtverk., Darst., Schmelzp., Zus., opt. Eig. 967; Oxydation der derivirenden Säuren, Oxydation 1008f.; Verh. von Gahipcholesterin gegen Amine 1007; in der Hefe 1028.
- Cholesterinsäure** : Darst. 1004f.; Eig., Lösl., opt. Eig., Basicität, Salze, Verh., Unters., Formel 1005f., Bild. 1006; Identität oder Isomerie mit Camphersäure oder Oxycamphersäure 1006.
- Cholesterylehlörlr** : Verh. gegen Anilin, Toluidin und  $\alpha$ -Naphthylamin 459f.
- Cholofdanetsäure** : Darst. 1005.
- Cholofdanetsäure** : Oxydation 1005.
- Cholensäure** : Darst., Eig., Oxydation 1004f.; Oxydation 1006.
- Chondroit** : Verh. 1198.
- Chrom** : Verh. in der Sonnenatmosphäre 186.
- Chromalaun** : Actifiguren 2; Anw. 1184; siehe schwefels. Chrom-Kalium.
- Chromelisenstein** : Verh. gegen Bromwasser 273f. Verh. 1198.
- Chromgranat** : Vork. auf Prehnit 1240.
- Chromogen** : von Jaffé, Darst. 1002.
- Chromoxychlorid** : Verh. gegen organische Verbindungen 819.
- Chromoxyd** : Spectrum 174; Oxydation 1122f.
- Chromsäure** : Verbindungswärme mit Wasser 98; Leitungswiderstand der wässrigen Lösungen 142, 148; Abscheidung bei der Elektrolyse des Kaliumdichromats und Kaliumchlorochromats, Elektrolyse 152; Aufbewahrung, Verh. gegen Alkohol 274; Darst. aus Chromoxyd 1122f.; Regenerierung 1184, 1190.
- Chromsäure-Anhydrid** : Elektricitätsleitung, Elektrolyse 148, 150.
- Chromsäure-Amidodiimidonaphtol** : Zus., Darst., Eig. 609.
- Chroms.** Ammonium-Chlorquecksilber : sp. G. 26.
- Chroms.** Benzalidiäcetonamin : Darst., Eig. 447.
- Chroms.** Bensenyramidotolylamidin : Lösl. 750.
- Chroms.** Bensenylnaphthylamidin : Eig., Lösl. 750.
- Chroms.** Blei : Gewg. 1184.
- Chroms.** Chloropurpureokobalt : Darst., Eig. des neutralen und sauren 281.
- Chroms.** Chromoxyd : Bild. bei der Elektrolyse der Chromsäure 152.

- Chroms. Didym : Zus., Eig. 248.  
 Chroms. Isatindiamid : Zus., Darst., Eig. 510.  
 Chroms. Kalium (neutrales) : Gefrierpunkt und Dampfspannung einprocentiger Lösungen 56; Lösungswärme 88, 94; Elektrolyse 151; Verh. gegen Salzsäure 216; als Indicator bei der Titrirung der Blausäure 1071.  
 Chroms. Kalium (saures) : Lösungswärme 94; Verh. gegen erhitztes Palladium 136; Entstehung bei Elektrolyse des neutralen Salzes 151; Elektrolyse 152, 158; Lichtabsorption 176; Verh. gegen Salzsäure 216; Einw. auf saure Anilinsalze 462; Beseitigung der Verluste an Alkali bei der Darst. 1127 f.  
 Chroms. Lanthan : Zus., Eig. 250.  
 Chroms. Natrium (neutrales) : Lösungswärme, Schmelzwärme 92, 98.  
 Chroms. Natrium (saures) : Beseitigung der Verluste an Alkali bei der Darst. 1127 f.  
 Chroms. Thallium : Darst., Eig. 291.  
 Chroms. Trimethylsulfur : Darst., Schmelzp., Verh. 519.  
 Chromstahl : Geschichte, Zus. 1105.  
 Chromverbindungen : elektrolytische Unters. 151 f.  
 Chrysanissäure, siehe Dinitro-p-amidobenzoesäure.  
 Chrysarobin : Begriff, Vork., Darst., Eig., Lösl., Zus., Verh. 668 f.; Nitrirung, Const. 669.  
 Chrysin : Bild 610.  
 Chrysindisulfosäure : Darst., Salze 858.  
 Chrysochinon : Oxydation 670.  
 Chrysoin : Darst. 488.  
 Chrysolith : Verh. 1198.  
 Chrysophan : Vork., Best. 966.  
 Chrysophansäure : Vork., Eig., Nichtvork., Darst. 668 f.; Vork., Best. 966.  
 Chrysotyl : Verh. 1198.  
 Cichorien : Nachw. im gemahlten Kaffee 1168.  
 Cichorienwurzel : Inulin 925.  
 Cimicifuga racemosa : Unters. 977.  
 Cinchonaarten : Verbreitung in Südamerika 878; Gehalt an Alkaloiden 874.  
 Cinchona pubescens : Unters. der Rinde 874.  
 Cinchonidin : Darst., Lösl., Sulfat, Eig. 882.  
 Cinchonidin : Nachw. in Chinidimsulfat 880; Verh. 882; mikroskopische Unters. 875; Vork. 876, 881; Zus., opt. Eig., Schmelzp., Salze 887 f.; Identität mit Homocinchonidin, Oxydation 888; künftliches, Sulfat, Nachw. 886; Scheid. von Chinin 1083.  
 Cinchonin : Verh. 876; Oxydation 878; Dijodäthylverbindung, Erk. in Chininsulfat 880; Verh., Darst., Zus., Platindoppelsalz 882; Salze, Schmelzp., Unters. des künftlichen, Umwandl. in Cinchotenin 883; Oxydation 884 f.; Umwandl. in Hydrocinchonin 884 f.; Zus. 889 f.; Reactionen 1082.  
 Cinchoninsäure : Bild. 885.  
 Cinchotenicin : Darst., Zus., Eig., Lösl., optische Eig. 885; Doppelsalze, Schmelzpunkt, Verh., vermuthliche Bild. 886.  
 Cinchotenin : Verh. 886 f.; Bild., Darst., Eig., Krystallf., Schmelzp. 888; Verh., Zus., optische Eig., Salze 889.  
 Cinchotenin : Golddoppelsalz 886; optische Eig., Darst. 889; Bild. aus Cinchonin 888 f.; Verh., Darst. 884 f.; Eig., Schmelzp., Salze, Zus. 885; vermuthliche Bild. 886.  
 Cinchotinin : Darst., Zus., Platindoppelsalz 888.  
 Cinchotin (Hydrocinchonin) : Darst., Vork., Zus., Schmelzp., Sulfat, Verh. 883 f.; Bild. 884.  
 Citraconsäureanhydrid : Bild. 722.  
 Citramalsäure : Darst. 721 f.; Eig., Schmelzp., Unters., Salze 723 f.  
 Citronenöl : Unters. 979 f.  
 Citronensäure : Ausscheidung aus Lösungen, Kryohydrate 57; Lösl. in Alkohol und Aether 58; Vork., Best. 963, 973; Vork. 975; Gährung 1030; Nachw. eines Gehalts an Weinsäure 1080; Einw. auf Mineralien 1197 f.  
 Citronensäure. Alkalien (neutrale) : Verh. gegen Salzsäure 214 f.  
 Citronensäure. Aluminium : Verh. mit Citronensäure. Ammonium 727.  
 Citronensäure. Ammonium : Ursache des Lösungsvermögens für Citronensäure. Salze und Oxyde 727.  
 Citronensäure. Blei (neutrales) : Verh. gegen Salzsäure 215.  
 Citronensäure. Calcium (neutrales) : Bild. 727; Verh. bei der Gährung 1034.  
 Citronensäure. Chinin-Eisen : Unters. des künftlichen 881 f.

- Citronens. Diammoniumkobalt** : Darst., Zus. 727.  
**Citronens. Diammoniumkupfer** : Darst., Zus. 727.  
**Citronens. Diammoniummagnesium** : Darst., Zus., Eig. 727.  
**Citronens. Diammoniummangan** : Darst., Zus. 727.  
**Citronens. Diammoniumnickel** : Darst., Zus. 727.  
**Citronens. Eisen** : Verb. mit citronens. Ammonium 727.  
**Citronens. Kalium (Monokaliumcitrat)** : Darst. 215.  
**Citronens. Kalium (neutrales)** : Verb. gegen Salzsäure 215.  
**Citronens. Natrium** : als Kryogen, Kryohydrat 56.  
**Citronens. Salze** : Ursache der Lösl. in citronens. Ammonium 727.  
**Citronin** : Natur desselben 459.  
**Clamond-Koch'sche Thermoäule** : Elektromotorische Kraft und innerer Widerstand 185.  
**Claytonia Alsinoïdes** : Blumennectar 952.  
**Clavet** : Krystallf., Vork., Anal., Formel, Zers. 1216.  
**Clôché** : galvanischer Kobaltüberzug 1114 f.  
**Cloukenschlamm** : Fäulniss 1028.  
**Clouks** : Best. des Schwefels 1045.  
**Clouenille** : Surrogat 561; als Indicator für die Alkalimetrie 1055; Erk. im Wein 1089; Darst. eines ähnlichen Farbstoffes, des Ponceaions 1194 f.  
**Cochlearia armoracia**, siehe Meerrettig.  
**Coconfadens** : Wärmeleitung 76.  
**Cocleïn** : Reactionen 873, 1084 f.; Verb. 891, in Leichen 1085.  
**Cocleïns** : Anw. zum Färben 1186 f.; J. Reduction, Darst. aus Galleïn 1187.  
**Coccalignon**, siehe Cedriret.  
**Cocleïcin** : Darst. 918.  
**Collagen** : Darst. 934 f.; Unters., Umwandl. in Leimpepton 987.  
**Colloidium** : Darst. 1138.  
**Colloïturin** : Vork., Eig. 968; optische Eig. 969.  
**Colonialsucker** : Natur der in den Colonialszuckern enthaltenen Glucosen 1152.  
**Colophonium** : Verb. 834; Abstammung, Gewg., Eig., Zus., Anw. 983.  
**Coloradokit** : Formel, Eig., sp. G., Zus. 1202 f.  
**Coloradokäfer** : Vertilgung 945.  
**Columbate** : Anschließung durch Flüssigsäure 262.  
**Conchinin** : Nichtvork. 874; siehe auch Chinidin.  
**Coniferenharse** : Abstammung, Gewg., Eig., Zus., Anw. 983.  
**Coniferylalkohol** : Formel, Schmelzsp. 766; Verb. 767.  
**Coniin** : physiologische Wirk. 897 f.; Siedep., sp. G., Rotation, Salze 898.  
**Controlbarometer** : Beschreibung 1095.  
**Copaïvabalsam** : Nachw. fetter Oele 1087.  
**Copal** : Untersch. von Bernstein, Firnis, Zus., Verb. 1170; Unters. 1275.  
**Coprolithe** : Vork. von Didym, Cer und Lanthan 245.  
**Corallin** : Spectrum 178 f.; Darst., Zus., aus Kresol, Eig. 596.  
**Corallinphtaleïn** : Darst., Vork. 597 f.; Darst., Const. 598; Eig., Verb., Bromderivat, Nitroderivat, Diacetylverb. 599.  
**Cotinin** : Darst. 1194.  
**Cotorinden** : Vork. von Piperonylsäure 969.  
**Crassulaceen** : Sauerstoffausscheid. 941.  
**Cronstedt** : Anal. eines begleitenden Mineralen 1271.  
**Crossopterin** : Vork., Eig., Lösl., Salze 891.  
**Crossopteryx febrifuga** : Unters. der Rinde 891 f.  
**Crotaconsäure** : Darst., Eig. 821; Verb. 822.  
**Crotaconsäure-Methyläther** : Eig., Verb., sp. G. 822.  
**Crotacons. Ammonium** : saures, Darst., Eig., Zus. 821.  
**Crotacons. Baryum** : Lösl. 822.  
**Crotacons. Blei** : Zus., Eig., Darst. 822.  
**Crotacons. Calcium** : Lösl. 822.  
**Crotacons. Eisen** : Eig. 822.  
**Crotacons. Kalium** : Darst., saures 821.  
**Crotacons. Magnesium** : Bild. 822.  
**Crotacons. Silber** : Darst., Zus., Eig. 822.  
**Crotonaldehyd** : Ursache der Bild. aus Acetylen 871; Bild. 872, 812, 876.  
**Crotonöl**, flüchtige Säuren 717 f., Unters. 979.  
**Crotonsäure** : Vork. 674; Bild. 708; Gewg. 1185.  
**Cubebin** : Reactionen 1082.



- Cumarin : vermuthliche Bild. 623; Umwandl. in Melilotsäure 798.  
 o-Cumarsäure : vermuthliche Bild. 623.  
 Cuminalkohol : Umwandl. in Cymol 534.  
 Cuminol : Umwandl. in Cuminsäure 804.  
 Cuminsäure : isomere, Bild., Const., Schmelzp., Lösl. 420; Oxydation, Darst. 804, 806.  
 Cumol : Identität mit Isopropylbenzol 388.  
 Cumphenol : Verh. gegen Kohlensäure 806.  
 Cumphenolcarbonsäure (Oxycuminsäure) : Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Salse 806 f.; Const. 807.  
 Cumylsäure (Durylsäure) : Const. 584.  
 Curare : Darst. von Curarin, Unters. 915; Bereitung 968.  
 Curarin : Unters., Darst., Salse, Reactionen 915 f.; Formel 916.  
 Curcuma : Spectrum des Farbstoffs 180.  
 Curcumawurzel : Fluorescenz der Tinctur 162.  
 Cuticularsubstanz : Best. 972 f., 975.  
 Cyamide : der Tartronsäure, Malonsäure und Mesoxalsäure, Beziehungen zu Harnsäure 861.  
 Cyamidokohlens. Baryum : Zus., Eig. 345.  
 Cyamidokohlens. Calcium : Darst., Zus., Verh. 345.  
 Cyamidokohlens. Lithium : Nichtbild. 345.  
 Cyamidokohlens. Strontium : Eig., Zus., Verh. 345.  
 Cyan : elektrische Leitung 149; Verh. gegen Salzsäure 839 f.; Einw. auf m- und o-Amidobenzoësäure 766; Titrirung der Blausäure 1071 f.; Gewg. aus Gaskalk 1128.  
 Cyanacetylchlorid : Darst. 853.  
 Cyanacetyldimethylharnstoff : Darst., Eig., Verh. 352.  
 Cyanacetylharnstoff : Darst., Eig., Verh. 352.  
 Cyanamid : Verh. gegen Schwefelwasserstoff, gegen Bromcyan 347; Verh. gegen Methylaurin und Taurin 839.  
 Cyanamide der Säuren : Darst., Unters. 848 f.  
 Cyancampher : Zus., Darst., Eig., Lösl., Schmelzp., Verh., Siedep. 644.  
 Cyancarbinamidobenzoesäure : Bild., Formel, Eig., Lösl., Verh. 754.  
 Cyanerotrone. Kalium (neutrales) : Darst., Eig. 321.  
 Cyanerotrone. Silber : Eig., Darst., Umwandl. in crotacona. Kalium 321.  
 Cyaneisenverbindungen : Unters. 330.  
 Cyanessigsäure : Verh. gegen Fünffach-Chlorphosphor 353.  
 Cyanessigsäureanhydrid : Nichtbild. 353.  
 Cyanessigsäurechlorid : Verh. 353.  
 Cyangold (Cyanür) : Verh. gegen Cyawasserstoff und kohlens. Baryum 331.  
 Cyangold-Cyanammonium : Zus., Eig. 331.  
 Cyangold-Cyanbaryum : Zus., Darst., Eig. 333.  
 Cyangold-Cyancadmium : Zus., Eig., Darst. 333.  
 Cyangold-Cyancalcium : Zus., Eig., Verh. 333.  
 Cyangold-Cyankalium : Wassergehalt 332.  
 Cyangold-Cyankobalt (Cyanid) : Zus., Darst., Eig., Verh. 334.  
 Cyangold-Cyankobalt (Cyanür) : Eig., Zus. 334.  
 Cyangold-Cyannatrium : Darst., Eig. 334.  
 Cyangold-Cyanstrontium : Zus., Eig. 333.  
 Cyangold-Cyansink : Zus., Verh., Krystallf. 334.  
 Cyanide : organische, Bild. und Zus. 320 f.; siehe Cyanverbindungen.  
 Cyanin : Spectrum 177 f.  
 Cyanit : Verh. 1198; Krystallf. 1234.  
 Cyankalium : als Kryogen, Kryhydrat 56; Einw. auf arsens. Salse 231, auf Nickeloxyd 232; Verh. gegen Chormaleinsäureäther 322; Einw. auf Benzaldehyd und Anilin 476; Einw. auf Aceton 625, auf Dichlorsäureäther 678, auf Dichlorberneinssäureäther 708.  
 Cyankobalt (Cyanür) : Darst., Verh. 331.  
 Cyankobalt-Cyankalium : wahrscheinliche Bild., Eig. 331.  
 Cyanlanthan : Zus., Eig., Verh. 330; Nichtexistenz, Existenz 251.  
 Cyanmethyl : Refraction des Dampfes gegen Luft 165; Darst. 1170.  
 Cyanoform : angebliche Bild. 741.  
 Cyanonitride of Titanium : Verh. 1377.  
 Cyanpurpur : Darst., Eig., Anw., Lösl., Verh., Farbvermögen 1179.

quecksilber (Quecksilbersyanid): sp. l. 25; Gefrierpunkt und Dampfspannung einprocentiger Lösungen 55; als kryogen, Kryohydrat 56; Verb. su odoform 341; Erk. 1072.

quecksilber-Chlorquecksilber: sp. l. 25.

quecksilber-Quecksilberoxyd: sp. l. 25.

quecksilberthallium: Krystallf., Lösl. 292.

ms. Kalium: Einw. auf Diäthylhydrazinsalze 491; Verb. gegen absoluten Alkohol und Chlorkohlensäurether 674.

ms. Salze: Bild. 345.

silberthallium: Eig. 291; Lösl., Verb. 292.

thallium: Doppelsalze 291 f.

ursäure: Bild. 674.

yanursäure: Darst. 334; Eig., Verb., Salze 335; Bild. 336.

yanurs. Baryum: Zus., Darst., Eig. 335.

yanurs. Kupfer: Zus., Darst., Eig. 335.

yanurs. Silber: Darst., Zus., Verb. 335.

yanursäure: Darst., Verb. 335 f.; Eig., Verb. 336.

yanurs. Baryum: Zus., Darst. 336.

yanurs. Kupfer: Zus., Eig. 336.

yanurs. Silber: Zus., Eig. 336.

unverbindungen: Zerstörung der Cyanverbindungen bei der Sodaschmelze 129; siehe Cyanide.

unwasserstoff: Wärmentwicklung mit Kalilauge 118; Verb. der Salze mit Borsäure, zu Carbonsäure 114; Elektricitätsleitung und Elektrolyse 46; Bild. aus Amygdalin 152; siehe Blausäure.

unwasserstoffs. Benzoylanilid: Darst., Eig., Schmelzp., Verb. gegen Wasser 176.

unsinkthallium: Krystallf., Lösl. 292.

mol: Verb. 319; Vork. im russischen Terpentinoil 390; Einw. auf Benzylchlorid bei Gegenwart von Zink, Darst. 402; Darst. aus Cuminalkohol 384; Bild. 639 f.; Isomerie mit Lauol aus Campher 649; Identität der daraus dargestellten Oxytoluylsäure mit Oxytoluylsäure aus Sulfotoluylsäure, aus Chlor und Bromtoluylsäure 785; Vork. 980; Darst. 981.

Cymol aus Campher, siehe Campher-cymol.

Cymol aus Cymolsulfosäure: Darst., Siedep., sp. G., optische Eig. 809.

Cymol (Normalpropyl-): synthetisches, Identität mit Campher-cymol 888.

Cymole: polymere, Bild. 640.

Cymolsulfamid: Unters., Schmelzp., 388.

Cymolsulfosäure: Darst., Formel, Eig., Salze 809.

Cymolsulfos. Baryum: Unters. 888.

Cymolsulfos. Natrium: Unters. 888; Krystallwassergehalt 866.

Cymophenol, siehe Thymol aus Campher.

Cynanchin: Darst., Eig. 956.

Cynanchocerin: Darst., Eig. 956.

Cynanchol: Unters. 956.

Cyperus alternifolius: Blätter 951.

Dahlia: Spectrum des Farbstoffs 180.

Dahlienwurzel: Inulin 925.

Dampf, Dämpfe: Spannkraft der Dämpfe aus einem Gemenge zweier Flüssigkeiten 88, 89; Best. der Dampfspannung 89, des Anthrachinons, des Toluols, des Nitrobenzols, des Aethylbenzols und des Naphtalins 40; Transpiration von Dämpfen, Unters. 44; Best. geringer Dampfspannungen, von Salzlösungen, Apparat 58; Dampfspannungen von Salzlösungen 55; Dampfbildung aus Flüssigkeiten, Vermehrung 155; Brechungsindices von Dämpfen gegen Luft 165 f.; Spectren von Dämpfen 174 f.; Einw. auf Stärke 1154.

Dampfdichte: Bestimmung 30, 31; abnorme 34; von mit Luft gemischtem Essigsäuredampf 50, 51; siehe Gewicht, spezifisches.

Dampfkessel: Wasserströmungen in Dampfkesseln 1115; Ursachen der Corrosion, Verhütung von Kesselstein, Einw. fettreichen Speisewassers auf die Kesselwände 1116.

Daniell's Element: elektromotorische Kraft 180; neue Form 183.

- Darmsteine : von Pferden 1003.  
 Datolith : Verh. 1198; aus Gabbro, Krystalle 1287.  
 Daubrélith : Lösl., Eig., Formel, Vork. 1815 f.; Anal. 1816.  
 Davyn : Anal. 1242 f.; Krystallf., Formel 1248.  
 Davyum : Reactionen, Menge in den Platinerszen 818.  
 Dechenit : Pseudom. nach Bleiglanz 1277.  
 Decipinerde : Vork., Eig., Zus., Spectrum 259.  
 Decipium : Vork. im Samarskit, Eig., Oxyd, Spectrum 259.  
 Decipiumoxyd : Molekulargewicht, Trennung von Didym 259.  
 Dehydracetsäure : Unters., Sälze 707.  
 Dehydroschleimsäure : Unters. 728.  
 Delphinin : Reactionen 1082.  
 Desmin : Krystallsystem 1256.  
 Desoxybenzoin : Nitrierung 688.  
 o-Desoxybenzoincarbonsäure : Zus., Darst., Eig., Verh. 324; Verh. 325.  
 o-Desoxybenzoincarbons. Silber : Zus., Eig. 324.  
 Desoxyimidoisatin : Reduktionsproduct, Verh. gegen Wasser oder Kalilauge 512.  
 Destillation : Apparat für fractionirte Destillation unter vermindertem Druck 40.  
 Deweylith : Verh. 1198.  
 Dextran : Einfluss auf die Unters. der Rohrzucker 1146 f.  
 Dextrin : optische Eig. 168; Vork. einer dextrinartigen Substanz 975; Verh. 1077, 1150; Darst. 1148; Vork. 1158; Darst. aus Stärke durch Kohlensäure 1154; Darst. von Dextrin enthaltenden Mehlpräparaten 1155; Vork. in der Bierwürze 1157.  
 Dextrine : aus Stärke, Bild., Unters., Verh. 924 f.  
 Dextron : Vork. eines ähnlichen Körpers in der Hefe 1028 f.  
 Dextrose : Vork., Verh. 920; Darst. 981; Buttersäuregährung 1018; Best. nach Fehling 1075.  
 Diabas-Diorit : Anal. 1284.  
 Diabaspheoryrit : mikroskopische Unters. 1284.  
 Diacantharsäure-Anhydrid : Identität mit Cantharsäure 884.  
 Diacet- $\alpha$ -homoproteoactonchensäure : Formel, Darst., Eig. 787; Lösl., Verh. Schmelzp. 788.  
 Diacetkaffeesäure : Synthese, Formel, Eig., Lösl., Verh., Schmelzp. 801.  
 Diacetmesoxalsäure : Darst., Schmelzp., Salze 702.  
 Diacetmesoxalsäure-Aethyläther : Darst. 701; Eig., Schmelzp., Verh. 702.  
 Diacetamin, salz., siehe chlorwasserstoffs. Diacetamin.  
 Diacetrucocinsäure-Aethyläther : Darst., Verh. 781 f.; Const. 783.  
 Diacetylpopoeudoconin : Darst., Eig., Salze, Lösl., Schmelzp., Verh. 904.  
 Diacetyl-m-benzdioxyanthrachinon : Darst., Schmelzp., Zus., Eig., Krystallf. 608.  
 Diacetylchrysophansäure : Darst., Zus., Eig., Lösl., Schmelzp. 669.  
 Diacetylcorallinphthalen : Darst., Eig., Schmelzp., Verh., Zus. 599.  
 Diacetylcyamid : Zus., Darst., Krystallf., Verh. 844.  
 Diacetyldioxyanthracen : Zus., Darst., Eig., Schmelzp. 610; Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Umwandl. in Anthrafin, Identität mit den von Schunck und Römer beschriebenen Substanzen 868.  
 Diacetyldioxyanthrachinon : aus einem dritten Dioxyanthrachinon, Darst., Lösl., Schmelzp., Eig. 609.  
 Diacetyldioxyanthrachinon (Diacetylthraurufin) : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Lösl., optische Eig., Verh. 610.  
 Diacetyldithymoläthan : Zus., Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 405; Darst., Schmelzp., Verh., Lösl., Oxydationsproduct 594.  
 Diacetylhydrochinon : Darst., Eig., Schmelzp., Verh. 563.  
 Diacetylhydrochinonphthalen : Darst., Eig., Lösl., Schmelzp. 567.  
 Diacetylhydrochinonphthalin : Zus., Eig., Schmelzp., Verh. 567.  
 Diacetylhydrotoluchinon : Darst., Eig., Schmelzp., Verh. 576.  
 Diacetyloxyanthracen : Schmelzp., Eig., Darst., Oxydation 858.  
 Diacetylreorcin : Verh. gegen Brom 559; Nitrierung 652.  
 Diacetylsulfid, siehe Thioacetessureanhydrid.

Äthyl : elektrische Leitung 149.  
 Äthylallylcarbinol : Darst., Verh. gegen Brom, Oxydationsproducte 526.  
 Äthylamin : Elektricitätsleitung und Elektrolyse 149; Verh. gegen Salpetersäure 458; Bild. 490 f., 498.  
 Äthylcarbinol : Verh. des Amylens gegen Jodwasserstoff, Verschiedenheit der daraus erhaltenen Diäthyllessigsäure von Methylpropyllessigsäure 874; Esterbild. 514.  
 Äthylcarbinoljodür : Nichtbild. 374; Verh. 723; Isomerie mit jodwasserstoffs. Amylen 728 f.  
 Äthylcarbopyrrolamid : Zus., Verh. gegen Brom 621.  
 Äthylendioxybenzoesäure : Product der Destillation mit Kalk 768.  
 Äthylidiphenyltetraazon : Bild. 494.  
 Äthylidithymoläthan : Zus., Darst., Schmelzp., Eig., Verh. 405; Zus., Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 594.  
 Äthyllessigsäure : aus Diäthylcarbinol, Verschiedenheit von der Capronsäure aus Methylpropylcarbinol 874; Darst. 28; Identität mit Capronsäure aus Diäthylcarbinol, Siedep., sp. G., Eig., also 724 f.  
 Äthyllessigsäure-Äthyläther : Siedep. 74; Siedep., sp. G., Eig. 724.  
 Äthylglyoxylsäure-Äthyläther : Bild., Eig. 339, 691.  
 Äthylglyoxylsäureamid : Darst. 691.  
 Äthylglyoxyls. Kalium : Darst., Eig. 39.  
 Äthylglyoxyls. Silber : Darst., Eig., Verh. 339.  
 Äthylhydrasin : Zus., Darst. 490 f.; Eig., Lösl., Siedep., Salze, Verh. der also gegen cyans. Kalium 491; Verh. gegen Fehling's Lösung, gegen Quecksilberoxyd 492, gegen salpetersäure 493.  
 Äthylhydrochinon : Darst., Nitrierung 64.  
 Äthylketon : Verh. gegen Jodallyl und Iod, Bild. 526; Verh. 692; Bild. 884.  
 Äthylmethylcarbinol : Esterbild. 515.  
 Äthylnaphtylphosphin : Formel, Darst., Eig., Siedep., Verh. 387.  
 Äthylnitrosoamin : Darst. 458; Reductionsproduct 490.  
 Äthylsulfid : Siedep. 581.

Diäthylsulfon : Krystallf. 582.  
 Diäthylthetinbromid : Darst., Eig., Lösl., Bleiverbindung 683; Oxydation 684.  
 Diäthylthetinchlorid : Darst., Platindoppelsalz 688.  
 Diäthylthioharnstoff : Bild., Verh. gegen Jod 856.  
 Dialkylsulfone : Darst., Verh. 581 f.; Nichtbild. 583.  
 Dialkylsulfoxyde : Schmelzp., Oxydationsproducte 581 f.; Verh. 582; Darst., Eig. 588.  
 Diallag : Verwachsungen mit Enstatit 1248 f.  
 Diallyl : Oxydation 379.  
 Diallylcarbinol : Esterbild. 514.  
 Diallylchlorid, siehe Monochlordiallyl.  
 Diallylen : neues, Darst. 379 f.; Eig., Verh. 380.  
 Diallylmethylcarbinol : Esterbild. 515.  
 Diallylpropylcarbinol : Esterbild. 515; Darst., Eig., Siedep., Verh., sp. G., Ausdehnungcoefficient, Verh. gegen Brom 580; Oxydationsproducte 581.  
 Diallylsulfide : Siedep., Oxydationsproducte 581 f.  
 Dialyse : Anw. zur Concentration verdünnter Lösungen, einer Eisenchloridlösung, einer Chlormagnesiumlösung, einer Brechweinsteinlösung, einer Jodlithiumlösung, einer Pepton-Chlorcalciumlösung, einer Syntonin-Quecksilberchloridlösung, von Pferdeblutserum 62; sp. G., Eig., Darst., Verh., Chlorgehalt des dialysirten Eisenoxydhydrats 268, sp. G. 264.  
 Diamant : Verbindungswärme mit Sauerstoff und Chlor zu Kohlenoxychlorid 98, mit Sauerstoff und Schwefel zu Oxydisulfid 99; Hemiëdrie 1199 f.; Holoëdrie 1200.  
 α-Diamidoanthrachinon : Isomerie mit o-Diamidoanthrachinon, Verh. 659.  
 o-Diamidoanthrachinon : Bild., Unters., Darst., Chlorhydrat, Eig., Lösl., Verh., Isomerie mit der von Böttger und Petersen dargestellten Verb. 659.  
 α-Diamidobenzoesäure : Bild. 772.  
 m-Diamidobenzol : Anw. zum Nachw. von salpetriger Säure, Verh. gegen Wasserstoffhyperoxyd 1047.  
 Diamidobenzophenon : aus α-Dinitrobenzophenon, Darst., Eig., Verh., Chlorhydrat, Zinndoppelsalz 680.

- Diamidobenzophenon (Flavin) : Darst., Schmelzp., Verbb. 680.
- o-Diamidodiphenetol : vermuthliche Bild., Const. 504.
- Diamidodiphenensäure : Anw. zur Darst. von Diphenensäure 396; Darst., Zinnchlorürdoppelsalz, Eig., Schmelzp., Lösl., Identität mit der Säure von Struve 818.
- Diamidodiphenylamin : Bild., Sulfat, Darst. 467 f.; Eig., Zus., Schmelzp., Verh., Acetylderivat, Chlorhydrat, Platinsalz, Diazoverbindung und deren Sulfat 468.
- Diamidohydroindimissäure : Darst., Zus., Schmelzp., Oxydationsproduct 511.
- Diamidonaphtol : Bromirung 655.
- o-Diaminchlorhydrate : Verh. gegen Bittermandelöl 827.
- Diamine, aromatische : Anw. zur Darst. blauer Farbstoffe 1180.
- o-Diamine : Verh. gegen aromatische Aldehyde 454 f.
- Diamylenbromür : Verh. gegen Wasser und Bleioxyd 374.
- Dianisol : Darst. 589 f.
- Dianthrachinonamidimid : vermuthliche Bild. 660.
- Dianthus Caryophyllus, siehe Gartennelke.
- Diaphorit : sp. G., Anal. 1209.
- Diaspor : Eig., Vork. 1217.
- Diastase : Einw. auf Stärke 924 f., auf Stärke und Glycogen 994; Verh. 1082; Darst., Eig., Lösl., Einw. auf Stärke, Zus. 1084; Verh. gegen Salicylsäure 1085; Darst., Eig., Verh., Zus. 1086 f.; Einw. von Mals auf Stärkekleister 1156.
- Diazäthoxan : Formel, Darst., Eig., Lösl., Explosivität, Dampfd., Verh., Reductionsproducte 489; Verh., Const. 490.
- Diazoamidobenzol : Bild. 435, 847; Bild., Verh. 458.
- Diazoamidodijodbenzol : Darst., Eig. 465.
- β-Diamidodiphenyl : Darst., Unters. 476.
- Diazoamidotoluol : Bild., Zus., Zers. durch Eisessig 438.
- Diazo benzolimid : Bild. 847.
- m-Diazobenzolsulfosäure : Einw. auf Phenol 485.
- p-Diazobenzolsulfosäure : Einw. auf Phenol 488, auf o-Nitrophenol 485, auf α-Naphtol 487.
- Diazobrombenzolsulfosäure : Einw. auf Dioxy naphtalin 489.
- Diazohydrocyanpararosanilin : Bild., Chlorid, Verh. 480; Golddoppelsalz 481.
- Diazokresol : Farbstoffe mit Phenol 1183.
- Diazo leukanilin : Darst., Chlorid, Golddoppelsalz 481.
- Diazomonobrom-m-Amidosulfobenzolsäure : Formel, Lösl., Eig., Verh. 441.
- Diazomonojod-o-toluidin : Darst., Eig., Lösl., Verh. 451.
- Diazonaphtionsäure : Einw. auf β-Naphtol 488.
- Diazoparaleukanilin : Darst., Chlorid, Verh. 480.
- Diazopararosanilin : Darst., Chlorid, Verh. 479.
- p-Diasophenol : Verh. gegen Aethylnaphtol 483.
- Diasophenole : Farbstoffe mit Diamidsäuren des β-Naphtals 1183 f., mit Phenolen 1188.
- Diazorosanilin : Darst., Golddoppelsalz, Verh., Platindoppelsalz 480; Const. 482.
- Diazosalicylsäure : Verh. gegen Mercaptan 483.
- Diazosäure : aus Dibromamidobenzolsulfosäure, Formel, Darst., Salze, Eig., Verh. 841 f.
- Diazo sulfobenzosäure : Einw. auf α-Oxy naphtosäure 489.
- Diazo sulfosäuren : Einw. auf Phenol 488.
- Diazo tetrabrombenzolsulfosäure : Eig., Verh. 845.
- Diazoverbindung : der Fettreihe, Darst., Unters. 489 f.
- Diazoverbindungen : Farbstoffe mit Phenolen 1188.
- Dibenzenyldiimidol : Zus., Eig., Darst., Verh. 837.
- Dibenzimidoxyd : Zus., Bild., Eig., Darst., Salze 838.
- Dibenzoresorcin : Isomerie mit Phenolphthalein, Darst., Schmelzp., Lösl., Salze 683.
- Dibenzoresorcinbenzoyläther : Darst., Formel 682.
- Dibenzoresorcinindibenzoat, siehe benzol. Dibenzoresorcin.
- Dibenzoresorcin diacetat, siehe emig. Dibenzoresorcin.

- Dibenzoylpopseudoaconin : Darst., Const., Eig., Salze, Lösl., Schmelzp., Verh. 904.
- Dibenzoyldichlorresorcin : Darst., Lösl., Eig., Schmelzp. 557.
- Dibenzoyldioxyanthracen : Zus., Eig., Schmelzp. 610.
- Dibenzoyldiphenoläthan : Formel, Darst., Eig., Lösl. 592; Schmelzp., Verh., Erstp. 598.
- Dibenzoyldithymoläthan : Zus., Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 405, 594.
- Dibenzoylmonochlorresorcin : Darst., Lösl., Eig., Schmelzp. 557.
- Dibenzoyloxyanthracen : Eig., Schmelzp. 558.
- Dibenzoylphenylglycerinsäure-Aethyläther : Darst., Formel, Eig., Schmelzp. 798.
- Dibenzoyltrichlorresorcin : Darst., Lösl., Eig., Schmelzp. 559.
- Dibenzosulphydroxamsäure : Verh. 840; Bild. 847.
- Dibenzyl : Bild. 325.
- Dibenzylcarbonsäure : Darst., Zus., Eig. 825.
- Dibenzylcarbons. Silber : Eig., Verh. 825.
- Dibenzylcarboxylsäure : Identität mit Phenylazimmsäure, Schmelzp. 821.
- Dibenzylidenamidobenzoesäure : Darst., Formel, Verh., Salze 455.
- Dibenzyliden-p-phenylendiamin : Darst., Eig., Schmelzp. 456.
- Dibromcatechin : Darst., Verh., Schmelzp., Eig., Zus. 589.
- Dibromweinsäureketon : Darst., Siedep., sp. G., Eig., Verh., Lösl. 627.
- Dibromacetamid : Darst., Schmelzp. 677.
- Dibromacetnaphtalid : Darst., Eig., Lösl., Schmelzp. 474.
- Dibromaceton : Darst., Schmelzp. 626.
- Dibromacetyl bromid : Bild. 411.
- Dibromacetylramnetin : Darst., Eig., Schmelzp. 928.
- Dibromacrylsäure : Darst. 710 f.; Krystallf., Schmelzp., Eig., Lösl., Verh., vermuthliche Bild. einer Verb. mit Brompropionsäure, Zersetzungen 711.
- Dibromäthan : Darst., Zus., Siedep. 411.
- Dibromäthylen : Verh. gegen freien Sauerstoff 411, gegen unterbromige Säure 418.
- Dibromalizarin : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 604; optische Eig. 605.
- Dibromallylisopropylalkohol : Eig. 627.
- Dibromamidobenzolsulfosäure : Formel, Darst., Baryumsalz, Lösl., Verh. 841.
- Dibrom-m-Amidosulfobenzolsäure : Bild., Verh. 840.
- Dibromanilin : vermuthliche Bild. 841.
- Dibromanthrachinon : Darst., Schmelzp. 656.
- Dibrombarbitursäure : Reduction 194.
- m-Dibrombenzol : Darst. 842.
- p-Dibrombenzol : Schmelzp., Anw. sur Darst. von p-Dipropylbenzol 894.
- Dibrombenzolsulfosäure, siehe Dibromsulfobenzolsäure.
- Dibrombernsteinsäure : Bild. 719.
- Dibromcampher : Darst. 650.
- Dibromdiamidobenzolsulfosäure : Formel, Darst., Eig., Lösl., Krystallf., Verh. 844.
- Dibromdimethylbrenscatechin (Dibromveratrol) : Bild., Zus., Eig., Schmelzp., Lösl. 554, 770.
- Dibromdimethylhydrochinon : Darst., Lösl., Eig., Schmelzp. 555.
- Dibromdimethylresorcin : Darst., Schmelzpunkt, Lösl., Krystallf., Eig. 556.
- p-Dibrom-β-dinitrobenzol : Umwandl. in das Phenol 550.
- Dibromdinitrodiimidophenolphtalein : Darst., Eig., Zus. 551.
- Dibromdiphenylharnstoff : Einw. auf α-Monochlordinitrobenzol 832.
- Dibromdiphenylenmethan : Krystallf. 895; Schmelzp., Krystallf. 896.
- Dibromessigäther : Formel, Verh. 676 f.; Bild. 677.
- Dibromessigsäure : Umwandl. in Glyoxylsäure, in Tartronsäure 702 f.
- Dibromfluoranthren : Zus., Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 899.
- Dibromfluoren : Krystallf. 819.
- Dibromfluoresceincarbonsäure : Zus., Darst., Eig., Lösl. 836.
- Dibromhexamethoxyldiphenyl : Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Verh. 593.
- Dibromhexylen, siehe Hexylendibromür.
- Dibromjodtoluidin : Verh. gegen Acetylchlorid 883.
- Dibromjodtoluol : Identität der Körper verschiedener Darst. 888.
- Dibromlauroi : Zus., Eig., Schmelzp., Darst. 649.

- Dibrommalonsäure**: Identität der daraus entstehenden Dioxymalonsäure mit Mesoxalsäure 701.
- Dibrommethylantracen**: Darst., Schmelzpunkt 668.
- Dibrommethylantrachinon**: Darst. 668.
- Dibromnaphthochinon**: Darst., Zus., Eig., Lösl., Verh., Schmelzp. 654.
- Dibrom-o-nitroanisol**: Reductionsproduct 562.
- Dibromnitrobutan**, siehe Nitrobutyldibromid.
- Dibrom-o-nitrophenol**: Darst., Schmelzp. 547.
- Dibromphenanthrene**: zwei isomere, Darst., Eig. 422 f.; Schmelzp., Lösl., Verh. 423.
- Dibromphenoldisulfosäure**: Eig., Darst., Verh., Salze 847; Verh. 848.
- Dibromphenoldisulfosäure**. Kalium: Bild., Eig., Unters. 847.
- Dibromphenolsulfosäure**. Kalium: Darst. 544.
- Dibromphenol-o-sulfosäure**. Kalium: wahrscheinlich Bild. 544.
- $\beta$ -Dibrompropionsäure**: Verh. gegen Jodkalium 695.
- $\beta\alpha$ -Dibrompropionsäure**: Krystallf., Schmelzp. 693.
- $\beta\beta$ -Dibrompropionsäure**: Schmelzp., Darst., Krystallf. 694.
- Dibrompseudocumenol**: Darst., Eig., Schmelzp. 583.
- Dibrompyroschleimsäure**: Darst., Eig., Schmelzp., Verh. 719.
- Dibrompyroxanthin**: Darst., Krystallf., Eig., Verh., Verh. gegen Brom 365.
- Dibrompyroxanthintetrabromid**: Darst., Eig., Krystallf. 364; Verh., Eig., Bild. 365.
- Dibromrhamnetin**: Formel 927; Darst., Eig., Lösl., Verh. 928.
- Dibromsulfobenzid**: Bild., Schmelzp. 417.
- Dibromsulfobenzolsäure**: Darst., Formel, Eig. 841 f.; Const., Schmelzp., Verh., Salze 842.
- Dibromsulfobenzolsäureamid**: Darst., Schmelzp. 841 f.
- Dibromsulfobenzolsäurechlorid**: Darst., Schmelzp. 841; Eig., Krystallf., Schmelzp. 842.
- Dibromsulfophenolsäure**: Darst. 842.
- Dibromsynanthren**: Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 399.
- Dibromtetramethylbenzol**: vermuthliche Bild. 649.
- Dibromthymooxycuminsäure**: Darst., Eig., Lösl. 808.
- Dibrom-p-toluidin**: Identität der Körper verschiedener Darst. 383.
- Dibromundecylensäure**: Darst., Eig., Schmelzp. 736.
- Dibromveratrol**: siehe Dibromdimethylbrenzkatechin.
- Dibromvinyläthyläther**: Darst., Siedep., Verh., Verh. gegen Natriumäthylat 521.
- Dibrom-m-Xylenol**: Eig., Schmelzp., Lösl. 579.
- Dibromxylyl**: Darst. 854.
- Dibrom-m-Xylol**: Verh. 854.
- Dibrom-m-Xyloisulfosäure**: Darst., Eig., Lösl., Schmelzp., Salze 854 f.; Chlorid, Amid, Verh. 855.
- Dibrom- $\beta$ -m-Xyloisulfosäure**: Const. 855.
- Dibutylactinsäure**: Darst., Basisirkt, Eig., Const., Lösl., Verh., Salze 704 f.
- Dicampherhydrür**: Bild., Siedep., s. Gew., Rotationsvermögen 390.
- Dicarbamidossäureäther**: Nichtbild. 678.
- Dicarbonusaninsäure**: Identität mit Uscutinsäure 831.
- $\beta$ -Dicarbopyridenchlorid**: Eig., Schmelzp. 439.
- p-Dicarbopyridenchlorid**: Darst., Schmelzp., Siedep. 439.
- Dicarbopyridensäure**: Darst., Zus., Zers., Identität der Säure aus Chinin mit der aus Picolin, Verh. 877.
- $\alpha$ -Dicarbopyridensäure**: Bild. 438.
- $\beta$ -Dicarbopyridensäure**: Bild., Darst., 438 f.; Zus., Krystallf., Verh., Lösl., Salze 439.
- $\gamma$ -Dicarbopyridensäure**: Bild., Darst., 438 f.; Eig., Lösl., Verh., Salze 439.
- $\beta$ -Dicarbopyridensäure-Methyläther**: Eig. 439.
- $\beta$ -Dicarbopyridens. Ammonium**: Eig. 439.
- $\gamma$ -Dicarbopyridens. Ammonium**: Zus., Eig. 439.
- $\beta$ -Dicarbopyridens. Blei**: Zus., Eig. 439.
- $\alpha$ -Dicarbopyridens. Calcium**: Darst. 438.
- $\beta$ -Dicarbopyridens. Calcium**: Zus., Eig. 439.
- $\gamma$ -Dicarbopyridens. Calcium**: Eig. 439.
- $\beta$ -Dicarbopyridens. Eisen**: Zus., Eig. 439.
- $\beta$ -Dicarbopyridens. Silber**: Darst., Eig. 439.

Dicarbopyridens. Silber : Zus., Eig. 489.

icarbopyridinsäuren : Constitutionsformeln 441.

karbonsäure, siehe Dicarbonsäure.

ichloraceton : Darst., Schmelzp. 626.

Dichloracryls. Baryum : Bild. von Monochloracetylen beim Erhitzen mit wässrigem Baryt in einem Strome von Wasserstoff 414.

Dichloracryls. Calcium : Bild. von Monochloracetylen beim Erhitzen mit wässrigem Baryt in einem Strome von Wasserstoff 414.

chloräthylen : Refraction des Dampfes gegen Luft 165; Verh. gegen freien Sauerstoff 408.

chloraloxarin : Darst., Schmelzp., Eig., Lösl., opt. Eig. 608.

chlorangelonsäure : Darst., Eig., Salse, Verh. 620.

-o-Dichloranilid : Nitrirung 464.

chloranilin : Schmelzp., Siedep., Nitration des symmetrischen 468.

-o-Dichloranilin (unsymmetrisches) : Darst., Schmelzp., Acetylderivat, Chlorirung 462.

Mchloranilin : Const., Nitrirung 417, 168.

Dichloranilin : Schmelzp., Eig. 464.

Mchloranilin : Schmelzp. 464.

-m-Dichloranilin (benachbartes) : Darst., Schmelzp., Acetylderivat 462.

-o-Dichloranilin (benachbartes) : Darst., Schmelzp., Acetylverbindung 62.

chloranthracen : Fluorescens 162.

chloranthracentetrachlorid : Darst., Eig., Schmelzp., Verh. 424; Verh. gegen Chlorjod, gegen Antimonpentachlorid 425.

chloranthrachinon : Darst. 655.

chlorasphenol : Const. 501.

p-chlorbensylamin : Schmelzp. 418.

p-chlorbensylbromid : Schmelzp. 418.

p-chlorbensylchlorid : Schmelzp. 418.

chlorbernsteinsäureäther : Verh. gegen Jankalium 708.

ichlorbromäthan : Zus., Darst., Siedep., sp. G., Erstp. 410.

ichlorbromäthylen : Zus., Darst., Siedep., sp. G. 410; Erstp. 411.

chlorbromallyl : Zus., Darst. 408; Siedep. 409.

α-Dichlordibromäthan : Zus., Darst., Eig., Siedep., Erstp., sp. G., Verh. gegen alkoholisches Kali 410.

α-Dichlordibromäthylen : Darst., Zus. 411.

Dichlordimethylhydrochinon : Darst., Lösl., Eig., Schmelzp., Verh. gegen Chlor 565.

Dichlordimethylresorcin : Darst., Lösl., Eig., Verh. 555.

Dichloressigäther : Verh. gegen Cyankalium 678.

Dichloressigsäure : Entstehung von Kali, Natron und Ammoniak aus ihren dichloressigsauren Salzen durch Salpetersäure, Salzsäure, Trichloressigsäure und Milchsäure, relative Affinität 29; Bild. aus Chloral 677.

Dichloressigs. Kalium : Bild. 521.

Dichlorhexamethoxyldiphenyl : Darst., Eig., Verh., Formel 598.

Dichlorhydrin : Verh. gegen Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam 407.

Dichlorhydrin : Siedep., Verh. 671; Identität der Dichlorpropionsäure mit derjenigen aus dem Chlorid der Glycerinsäure 698.

Dichlorimidoäthylharnstoff : vermuthliche Const. 620.

Dichlorknallplatin : Darst. 810 f.; Verh. 811.

Dichlormonobromresorcin : Darst., Schmelzp., Zus., Lösl., Eig., Verh. 557.

γ-Dichlormononitronaphtalin : Zus., Darst., Eig., Lösl., Schmelzp. 420.

δ-Dichlornaphtalin : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 857.

γ-Dichlornaphtalin : Verh. gegen rauchende Salpetersäure, Derivate 420 f.

γ-Dichlornaphtylamin : Zus., Darst. 420; Eig., Lösl., Schmelzp. 421.

γ-Dichlornaphtylaminechlorhydrat : Zus., Eig. 421.

Dichlornitroacetanilide : Bild. zweier, Eig., Umsetzungen 417.

Dichlornitroanilin : Const., Darst., Schmelzp., Umsetzung 417; Darst., Schmelzp., Acetylderivat, Verh. gegen Salpetrigsäure-Aethyläther 468.

Dichlornitrobenzol : Darst., Schmelzp. 468.

m-Dichlornitrobenzol : Verh. gegen



- Kaliumsulfhydrat. 483; Darst., Schmelzp. 463.  
 o-Dichlornitrobenzol : Darst. 417.  
 p-Dichlornitrobenzol : Schmelzp., Verh. gegen Schwefelkalium, gegen Kaliumsulfhydrat 481.  
 Dichlornitrodimethylresorcin : Darst., Eig. 555.  
 Dichlorphenanthren : Bild., Darst., Eig., Lösl., Verh. 421.  
 Dichlorphenanthrentetrachlorid : Darst., Eig., Lösl., Schmelzp., Verh. 421.  
 Dichlorphenol : thermochemisches Verh., Neutralisationswärme durch Natron 96; Bild., Lösl., Eig., Schmelzp. 502.  
 Dichlorpropionsäure (aus dem Chlorid der Glycerinsäure): Unters., Schmelzp., Identität mit Dichlorpropionsäure aus Dichlorhydrin und aus Allylchlorärdichlorid 698.  
 Dichlorpropionsäureäther : Siedep. 698.  
 α-Dichlorpropionsäureäther : Darst. 700f.; Siedep. 701.  
 α-Dichlorpropionsäurechlorid : Darst., Siedep., Eig., Verh. 700.  
 Dichlorresorcin : Zus., Darst., Lösl., Krystallf., Schmelzp., Siedep., Eig., Verh. 557f.  
 Dichlorresorcinsulfosäure : Zus., Darst., Eig., Lösl., Verh., Salze 558.  
 Dichlorresorcinsulfosäureanhydrid : Darst., Krystallf. 557; Lösl., Verh., Const. 558.  
 Dichlorsalicylamid : Formel, Eig., Lösl., Schmelzp. 762.  
 Dichlorsalicylsäure : Derivate 762f.  
 Dichlorsalicylsäure-Isobutyläther : Formel, Eig., Schmelzp. 762.  
 Dichlorsalicylsäure-Methyläther: Formel, Eig., Lösl., optische Eig., Schmelzp., Verh. 762.  
 Dichlorsulfobenzid : Bild. 416.  
 α-Dichlortribromäthan : Darst., Zus., Siedep., Erstp. 410; Verh. gegen alkoholisches Kali 411.  
 Dichlorvinyläthyläther : Darst. 521.  
 Dichte : Constanz der Dichte fester Körper bei allmählicher Formänderung durch Druck 23; abnorme, der Dämpfe 84; anomale, als Folge der Dissociation 118; der Untersalpetersäure bei verschiedener Temperatur und Druck 120f.; des Schwefelammoniumdampfes 122; siehe Gewicht, spezifisches.  
 Dickinsonit : Verk. 1280; Eig., Krystallf., Anal., Formel 1232; Anal. 1233.  
 Dicyanamid : Krystallf. 342.  
 Dicyanamidobenzoyl : Bild., Eig. 754.  
 Lösl., Schmelzp., Verh. 757.  
 Dicyandiamid : Darst. 346; Bild. 356.  
 Dicyanditolyguanidin : Verh. gegen Anilinchlorhydrat 350; Anw. zur Darst. von Ditolylparabansäure 351.  
 α-Dicyanditolyguanidin : Verh. 351.  
 β-Dicyanditolyphenylguanidin : Zus., Eig., Verh. gegen Salzsäure 350.  
 β-Dicyanditolyphenylguanidinchlorhydrat : Darst., Eig., Chloroplatinat 354.  
 β-Dicyanguanidine : Anw. zur Darst. der Parabansäuren 351.  
 α-Dicyantriphenylguanidin : Verh. gegen Anilinchlorhydrat und Toluidinchlorhydrat 350.  
 β-Dicyantriphenylguanidin : Darst., Verh. Zers. 350.  
 β-Dicyantritolyguanidin : Eig., Schmelzp. 350; Verh. gegen Salzsäure 351.  
 β-Dicyantritolyguanidinchlorhydrat : Bild., Eig. 350.  
 Didym : Vork., Valenz, Darst. 245f.; Trennung von Lanthan und Cer 246; Spectrum 259; des Cerits, Zusammengesetztheit, Spectrum, wahrscheinlicher Gehalt an einem neuen Elemente, aus Samarskit, Spectrum 260; Scheid. von Cer und Lanthan 1059f.; Verk. im Rhabdophan 1228; siehe Cermetalle.  
 Didymerde : Vork., Eig., Zus., Spectrum 259.  
 Didymoxychlorid : Zus., Darst. 247.  
 Didymoxyd : Trennung von Lanthanoxyd und Ceroxyd 246, von Lanthanoxyd 249.  
 Didymsalze : Absorptionsstreifen 177.  
 Didymsuperoxyd (Di<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) : Eig., Darst. 247; Nichtexistenz 250.  
 Didymverbindungen : Unters. 250f.  
 Dielektrica : spezifisches Inductionvermögen 147.  
 Diessäure (Acide diélique) : Darst., Salze, Reactionen, Zus., mögliche Identität mit Glyoxylsäure 919.  
 Dietrichit : Begriff, Eig., Vork., Anal. 1226.  
 Diffusion : Einfluss der Temperatur auf den Durchgang der Gase durch Ce-

pillarröhren 44; der Kohlensäure durch Alkohol und Wasser 46; von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff durch Wasser 49; chemische Wirk. 51; von Gasen, Verwerthung zur Leistung mechanischer Arbeit 64.  
 Fusionscoefficient : Begriff 46; für Kohlensäure und Alkohol, für Kohlensäure und Wasser 49.  
 Fusionsgesetz : 46.  
 Gallussäure : versuchte Darst. 818.  
 Gallussäureglycosid : vermuthliches Vork. 818.  
 Gitalin : Reactionen 1082.  
 Glycolamidsäure : Bild. 686.  
 Guanid (Biguanid) : Bild. 846; Zus., wahrscheinliche Bild. 867.  
 Hexylen : Darst., Siedep., Const. 872; Darst. 377.  
 Hexylene : Darst., Siedep., sp. G. 878.  
 Hydrocinchonin : vermuthliche Bild., Eig., Zus. 887.  
 Hydrodedsäure (Acide dihydrodédique) : Vork. 712.  
 Hydrodedsäure : Kalium : Vork., Zus., Eig., Darst., Verh., Salze 712f.  
 Hydromonoamidofätsäure : Darst., Zus. 510; Schmelzp., Eig., Lösl., Metallverbindungen 511; Isomerie mit Oxyamidohydrofätsäure 512.  
 Hydromonoamidofätsäurekalium : Zus., Darst., Eig., Lösl. 511.  
 Hydromonoamidofätsäuresnatrium : Zus., Eig., Lösl. 511.  
 Hydrostrychnin : Darst., Eig., Zus., Lösl., Salze 910; Verh., Reactionen, Identität mit Dioxystrychnin 911.  
 Imidohydroindincarbonsäure : Darst., Eig., Schmelzp., Verh. 511.  
 Imidophenolphthalin : Darst., Zus., Eig., Lösl., Schmelzp., Verh. 551.  
 Isoamylsulfid : Siedep. 531.  
 Isoamylsulfon : Eig., Schmelzp., Siedep., Lösl. 532.  
 Isoamylsulfoxid : Schmelzp. 581; Verh. gegen Salpetersäure 538.  
 Isoäthyläthylbromid : Darst. 683; Verh. 684.  
 Isobutylen : Bild., Siedep. 372; Verh. eines Gemenges mit Trimethylcarbinoldid gegen Kalk 878.  
 Isobutylglyoxylamid : Darst., Zus., Schmelzp. 389.  
 Isobutylglyoxylsäure-Isobutyläther : Zus., Darst., Siedep. 389.

Diisobutylglyoxylsäure : Eig. 389.  
 Diisobutylglyoxylsäure : Silber : Zus., Eig. 389.  
 Diisobutylsulfid : Siedep. 581.  
 Diisobutylsulfon : Schmelzp., sp. G., Siedep. 582.  
 Diisobutylsulfoxid : Schmelzp. 581.  
 Diisobutyläthylbromid : Darst., Bleiverbindungen 688f.  
 Diisopropylsulfid : Siedep. 531.  
 Diisopropylsulfon : Lösl., Schmelzp. 532.  
 Dijodaceton (symmetrisches) : Entföderung, Darst. 625f.; Eig., Schmelzp., Verh., Lösl. 626.  
 Dijodäthylcinchonin : Eig. 880.  
 Dijodäthylhomocinchonidin : Darst., Eig., Verh., Lösl., Formel 880.  
 Dijod-p-amidobenzoätsäure : Darst., Lösl., Eig., Salze 451.  
 Dijodanilin : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 449; Darst. 464; Lösl., Schmelzp., Verh., Salze, Verh. gegen Benzoylchlorid, gegen salpetrige Säure 465.  
 Dijodbenzanilid : Darst., Eig., Schmelzp. 465.  
 m-Dijodbenzol : Darst., Schmelzp. 465.  
 Di-p-jodbenzylamin : Zus., Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Platindoppelsalz 419.  
 Dijoddiphensäure : Umwandlung in Diphensäure 896; Eig., Schmelzp. 897.  
 Dijoddiphenylhydrochinon : Darst., Eig., Lösl., Zus. 591.  
 Dijod-m-nitroanilin : Darst., Schmelzp., Eig., Lösl. 450.  
 Dijod-p-nitroanilin : Bild., Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 450.  
 Dijod-p-toluidin : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 450.  
 Dimethoxybenzol-o-alkoholsäure, siehe Meconinsäure.  
 Dimethoxybenzoylcarbonsäure (Veratroylcarbonsäure) : Bild., Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Verh., Salze 788.  
 Dimethyl : elektrische Leitung 149.  
 Dimethylacetacidsäure-Äthyläther : Darst., Siedep., sp. G., Verh., Eig. 728f.; Schmelzp. 727.  
 Dimethylacetatoluidin : Bild. 470.  
 Dimethylacrylsäure : Darst. 717.  
 Dimethyläthyläthylen (neues Hexylen) : Polymerisation, Darst., Eig., Oxydation 378.

- Dimethyläthyläthylenbromür : Darst., Eig. 378.  
 Dimethyläthylcarbinamin : Bild., Verh. gegen Schwefelkohlenstoff, Siedep., Verb. mit tertiärem Butyljodid, Salze 442.  
 Dimethyläthylcarbinol : Verh. gegen wasserfreie Oxalsäure 517.  
 Dimethyläthylen, normales (Pseudobutylene) : Const., Darst. 378.  
 Dimethyläthyllessigsäure : Nebenproducte bei der Darst. 442.  
 Dimethylamidotriphenylmethan : Darst. 453; Eig., Schmelzp. 454.  
 Dimethylamin : Elektrolyse und Leitung 149.  
 Dimethylanilin : Verh. gegen Quecksilberchlorid, Anw. sur Darst. von Malachitgrün 453 f.; Verh. gegen Bittermandelöl, gegen Furfurol, gegen Chloral, gegen Benshydrol 458 f.; Verb. mit Pikramid, Verh. gegen Brom 466 f.; Farbstoffe 469; Bild. 393; Umwandl. in einen blauen Farbstoff 1179 f.; Violettbildung 1181.  
 Dimethylanilinquicksilberchloridchlorhydrat, siehe chlorwasserstoffs. Dimethylanilin-Chlorquecksilber (Chlorid).  
 Dimethylbenzoesäure : aus Xylolketon, Darst., Oxydation 682; aus m-Xylolsulfosäure, Schmelzp., Eig., Verh. 850.  
 Dimethylbenzol : Bild. 834.  
 Dimethylbrenskatechin : Darst. 900.  
 Dimethylbutylcarbinol : vermuthliche Bild. 527.  
 Dimethylcarbinol : Esterbild. 514.  
 Dimethylcarbopyrrolamid : Verh. gegen Brom 621.  
 Dimethylharnsäure : Eig., Zus., Verh., Lösl. 363; Darst., Verh. gegen Salzsäure 364.  
 Dimethylharns. Baryum : Zus., Eig. 364.  
 Dimethylharns. Blei : Darst. 364.  
 Dimethylharns. Kalium : Zus., Eig. 364.  
 Dimethylharns. Natrium : Zus. 364.  
 Dimethylharns. Salze : saure, Zus., Darst. 364.  
 Dimethylhydrochinon : Derivate 565 f.  
 Dimethylhydrotoluchinon : Darst. 576 f.; Lösl., Siedep., Oxydation 577.  
 Dimethylisopropylcarbinol : Anw. sur Darst. eines Hexylens 376; Siedep., Erstp., sp. G. 376, 586; vermuthliche Bild. 526.  
 Dimethylkaffeesäure : Formol, Schmelzp. 765; siehe Methylferulasäure.  
 Dimethylkaffeesäure-Methyläther : Bild. 800.  
 Dimethylketon, siehe Aceton.  
 Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin : Nichtbild., Darst., Siedep., Eig., Platinsalz, Lösl., Verh. 473; Bild. 474.  
 Dimethylloxamid (Mercurialloxamid) : Zus., Schmelzp., Darst. 436.  
 Dimethylprotocatechusäure : Darst., Schmelzp. 900; Bild. 900, 901, 907; siehe Veratrinsäure.  
 Dimethylresorcin : Derivate 555.  
 Dimethylrhannetin : Darst., Formol, Eig., Schmelzp. 926.  
 Dimethylsucinsäure : Const., Salze, Darst. 726 f.  
 Dimethylsulfid : Bild., Zus. 519; Siedep. 581.  
 Dimethylsulfon : Eig., Schmelzp. 582; Bild. 684.  
 Dimethylthetin : Darst., und Eig. des Bromhydrats, Salze 681 f.; Darst., Lösl., Eig. 682; Verh., Homologe 683 f.; Verh. 684.  
 Dimethylthetinbromid : Aethyläther 685.  
 Dimethylthetinhydrat : Bild. 681 f.  
 Dimethyl-m-toluidin : Darst., Platindoppelsalz, Siedep. 470.  
 Dimethyl-o-toluidin : Darst., Siedep., Bild. von Violett 469; Siedep., Platindoppelsalz, Eig. 474; Einfluss auf die Violettbild. aus Dimethyl- und Methylanilin 1181.  
 Dimethyl-p-toluidin : Darst., Siedep., Verh. gegen salpetrige Säure 470; Darst., Siedep. 474; Verh. bei der Violettbild. aus Dimethyl- und Methylanilin 1181.  
 Dimethylverbindungen : Verh. Oxydation 684 f.  
 Dinaphtylacetylen : Bild. 393; Schmelzp., Siedep., Verh., Darst., Eig., Zus. 393.  
 Di- $\alpha$ -naphthylamin : Bild., Darst., Schmelzp., Verh., Lösl. 473.  
 Dinaphtylanthrylen : Bild. 393; Darst., Eig., Schmelzp. 393.  
 Dinaphtyldichinhydrat : Darst., Eig., Lösl., Verh. 658 f.; Reduction 654.  
 Dinaphtyldichinol (Dinaphtyldihydrochinon) : Darst., Zus., Eig., Schmelzp. 654.  
 Dinaphtyldichinon : Darst., Zus., Krystallf., Eig. 658; Lösl., Reduction 654.

- $\alpha$ -Dinaphtyldichloräthylen : Bild., Darst., Zus., Eig., Schmelsp. 892.
- $\beta$ -Dinaphtyldichloräthylen : Bild., Darst. 892; Schmelsp., Siedep., Eig., Verh. gegen Natronkalk 898.
- Dinaphtyldihydrochinon, siehe Dinaphtyldichinol.
- Dinaphtylphosphinsäure : Bild. 866; Formel, Eig., Schmelsp. 867.
- $\alpha$ -Dinaphtyltrichloräthan : vermuthliche Bild. 892.
- $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthan : Darst. 891 f.; Krystallf., Eig., Schmelsp., Verh. 892; Verh. gegen Zinkoxyd 898.
- Dinitroacetoluid : Oxydation, Schmelsp. 755.
- Dinitroäthan : Identität mit Äthylsalpetriger Säure 692.
- Dinitro-p-amidobenzoisäure (Chrysanisäure) : Darst. 755.
- Dinitroanilin : Bild. 854.
- $\gamma$ -Dinitroanisol : Darst., Eig., Schmelsp., Siedep., Verh., Const. 548.
- $\delta$ -Dinitroanisol : Eig., Schmelsp., Verh. 548.
- $\epsilon$ -Dinitroanisol : Eig., Schmelsp., Verh. 549.
- Dinitroarbutin : Identität einer daraus mit verdünnten Säuren erhaltenen Substanz mit Dinitrohydrochinon 568.
- m-Dinitrobenzol : Bild. 548.
- o-Dinitrobenzol : Darst. und Unters. von Derivaten 488 f.
- p-Dinitrobenzol : Schmelsp., Nitrirung 485.
- $\alpha$ -Dinitrobenzophenon : Darst., Schmelsp. 629; Reductionsproduct 630.
- $\beta$ -Dinitrobenzophenon : Schmelsp., Darst., Reduction 629.
- $\gamma$ -Dinitrobenzophenon : Bild., Schmelsp. 629.
- Dinitrocellulose : Formel, physikalische Eig., Bild., Darst. 928 f.
- Dinitrodesoxybenzoin : Zus., Schmelsp. 633; Lösl., Reductionsproduct 634.
- Dinitrodiacetphenylendiamin : Darst., Eig., Schmelsp., Lösl., Zers. durch Ammoniak, Const. 466.
- Dinitrodiacetylhydrochinon : Umwandl. in Dinitrohydrochinon, Darst. 568.
- Dinitrodiäthylhydrochinon : Darst., Lösl., Farbe, Schmelsp. 564.
- Dinitrodichloranilin : Bild., Eig., Schmelsp., Acetylderivat 464.
- Dinitrodimethylhydrochinon : Darst., Lösl., Schmelsp. 566.
- Dinitrodimethylresorcin : Darst., Eig., Lösl., Schmelsp. 555.
- Dinitrodiphenol aus o-Nitrophenol : Unters., Dibenzoylverbindung 590.
- Dinitrodiphenolsäure : Formel, Darst., Eig., Lösl., Schmelsp., Verh., Baryumsalz, Reduction 818.
- Dinitrodiphenylamin : Lösl., Eig., Schmelsp., Verh., Vork. 459.
- Dinitrodiphenylbenzol : Darst., Schmelsp., Lösl. 403.
- Dinitrodiphenylenmethan : Darst., Eig., Schmelsp., Oxydation 896.
- Dinitrodiphenylmethan : Darst., Schmelsp., Verh. 629.
- (Iso-) Dinitrodiphenylmethan : Bild., Schmelsp., Eig., Verh. 629.
- Dinitro-p-dipropylbenzol : Zus., Darst., Eig., Schmelsp. 394.
- Dinitroheptylsäure : Bild., Darst., Krystallf. 640; Eig., Salze 642; Verh. 643.
- Dinitrohydrochinon : Darst., Schmelsp., Eig., Identität mit einer aus Dinitroarbutin mit verdünnten Säuren erhaltenen Substanz 568; Verh. 564.
- Dinitronaphthol : Nitrirung 600 f.; Amidirung 601; Umwandl. in Dibromnaphthochinon 654.
- Dinitrooxysulfobenzid : Nitrirung 861.
- $\gamma$ -Dinitrophenol : Bild., Darst., Salze 547 f.; Verh., Const. 548.
- $\delta$ -Dinitrophenol : Bild., Darst., Salze, Lösl., Eig., Schmelsp., Verh. 547.
- $\epsilon$ -Dinitrophenol : Bild., Darst. 547; Eig., Lösl., Schmelsp., Verh., Const. 549.
- $\gamma$ -Dinitrophenolbaryum : Zus., Eig. 548.
- $\delta$ -Dinitrophenolbaryum : Lösl., Eig., Zus. 548.
- $\epsilon$ -Dinitrophenolbaryum : Lösl., Eig., Zus. 549.
- $\gamma$ -Dinitrophenolkalium : Zus., Eig., Umwandl. in  $\gamma$ -Dinitroanisol 547; Const. 549.
- $\delta$ -Dinitrophenolkalium : Eig., Lösl. 548.
- $\epsilon$ -Dinitrophenolkalium : Lösl., Zus., Eig., Verh. 549.
- $\alpha$ -Dinitrophenylanilin : Darst. 432.
- $\alpha$ -Dinitrophenylbromanilin : Darst., Zus., Eig., Schmelsp., Lösl. 482.
- m-Dinitrophenylsulfid : Darst., Eig., Schmelsp., Lösl., Verh. gegen Salpetersäure 481.
- m-Dinitrophenylsulfon : Darst., Schmelsp., Eig., Lösl. 481.
- Dinitropiperonylsäure : Darst. 969.

- Dinitropropan : Eig., Zus. 691.  
 Dinitrotoluidin : Oxydation, Const., Darst. 756; Eig., Schmelsp. 756.  
 Dinitrotribrombenzol : Bild 844.  
 Dinitrotribrombenzolsulfosäure : Formel, Verb. 843 f.; Salze, Chlorid, Amid, Reduction 844.  
 Dinitrotribloracetoluid : Formel, Darst., Eig., Schmelsp. 756.  
 Dinitrotriöxybenzol-Monoäthyläther : Darst., Eig., Lösl., Schmelsp. 564; Verb., Zus., Const., Salze 565.  
 Dinitrouramidobenzoesäure : Darst., Unters., Verb. 772.  
 Diopsid : Verb. 1198; künstliche Bild., Anal. 1250 f.  
 Dioptas : Vork. 1239.  
 Diorit : dioritischer Amphibolit 1285 f.  
 Dioxyanthracen : Lösl., optische Eig., Oxydationsproducte, Const. §10; Darst., Eig., Lösl., optische Eig., Verb. 857 f.; Const., Derivate 858.  
 Dioxyanthracene : Darst. zweier 609; Verb. 610.  
 Dioxyanthrachinon : Bild. eines dritten (Anthrapurpurin), Darst., Schmelsp., Lösl., Eig., Krystallf., optische Eig. 608; Verb., Diacetylverbindung 609.  
 Dioxyanthrachinoncarbonsäure (Alizarincarbonsäure) : Darst., Lösl., Eig., Schmelsp. 816; Reactionen, Verb. 817.  
 Dioxyanthrachinonsulfosäuren : vermuthliche Bild. 661.  
 Dioxybenzhydrol : vermuthliche Bild. 681.  
 Dioxybenzoesäure : aus Disulfobenzoessäure, Const. 768; Nichtbild. 764.  
 Dioxybenzophenon : Bild. 595; Darst. 630; Schmelsp., Verb., Lösl., Diacetylverbindung, Tetrahydromid 681; aus Pararosanilin und Rosanilin, Unters., aus Aurin, Unters. 681; Isomerie mit Benzoeresorcin 682; Schmelsp., Lösl., Verb. 633.  
 Dioxychinon : aus Agaricus atrotomentosus, Formel, Darst. 661 f.; Eig., Lösl., Schmelsp., Verb., Acetylverbindung 652.  
 Dioxychinone : Bild. 665.  
 Dioxydiphenylketon : Darst., Schmelsp., Lösl., Krystallf., Verb. 629.  
 Dioxydiphenylketonäthyläther : Darst., Schmelsp., Zus., Eig., Lösl., Verb. 629.  
 Dioxydiphenylketonbenzoyläther : Bild. 629.  
 Dioxydiphenylketonessigäther : Schmelsp. 629.  
 Dioxydiphenylmethan : Methyläther, Äthyläther, Essigäther 591.  
 Dioxydiphenylmethanbenzoyläther : Oxydation 629.  
 Dioxymalonsäure : aus Dibrommalonsäure, Identität mit Mesoxalsäure 701.  
 Dioxymethylditolylochinon : Darst., Zus., Lösl., Eig., Schmelsp. 577.  
 Dioxynaphtalin : Farbstoffe mit Diazoverbb. 1183; Verb. gegen Diazobrombenzolsulfosäure 489.  
 Dioxynaphtalinsulfosäure : Farbstoffe mit Diazoverbb. 1183.  
 Dioxynaphtochinon : Nichtbild. 655.  
 Dioxyphenylpropylen, siehe Homobromcatechin.  
 Dioxysimmtsäure, siehe Kaffeesäure.  
 Diphenol : Darst., Schmelsp. 475; Verb. gegen Zinkstaub 476.  
 $\alpha$ -Diphenol : Darst. 588; Verb., Eig., Lösl., Schmelsp. 589.  
 $\beta$ -Diphenol : Darst. 588; Eig., Lösl., Verb., Schmelsp. 590.  
 Diphenoläthan : Formel, Darst. 591 f.; Eig., Schmelsp., Verb. 592.  
 $\alpha$ -Diphenoldisulfosäure : Darst., Lösl., Verb., Salze 589.  
 Diphenensäure : Darst., Structur 294; Darst. 637; Bild., Verb. 670; aus Phenanthrenchinon, Verb. 813.  
 Diphenensäure-Äthyläther : Formel, Darst., Eig., Schmelsp. 818.  
 Diphenyl : Amidverbindungen 475 f.; Bild. 476, 560, 588, 590, 631, 815, 868.  
 Diphenyläthan (unsymmetrisches) : Bild. 636.  
 Diphenyläthylarsin : Formel, Eig., Siedep., Chlorid 869.  
 Diphenylamin : Elektrolyse und Leitung 149; Fluorescenz 162; Verb. mit Quecksilberchlorid 452; Verb. gegen Salpetersäureäthyläther, Bildbildung, Bild., Verb. gegen Salpetersäure und Amylnitrit 458, gegen Eisessig, Salpetersäure und Amylnitrit 459; Bild. 468; Verb. mit Furfural 615.  
 Diphenylaminchlorhydrat : Verb. gegen Asoxybenzid und Asobenzid 1183.

- Diphenylarsenbromür : Eig., Siedep. 869.  
 Diphenylarsenchlordibromid : Eig., Verh. 869.  
 Diphenylarsenchlorür : Formel, Darst. 868 f.; Eig., Siedep., Verh., sp. G. 869; Bild. 870.  
 Diphenylarsenoxchlorid : Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Verh. 869.  
 Diphenylarsenoxyd : Formel, Eig., Schmelzp. 869.  
 Diphenylarsensäure : Bild., Eig., Salze 869.  
 Diphenylarsentrichlorid : Darst., Formel, Eig. 869.  
 Diphenylbenzamid, siehe Benzodiphenylamid.  
 Diphenylbenzol : Bild. 588.  
 p-Diphenylbenzol : Verh. gegen rauchende Salpetersäure 403; Bild., Siedep. 805.  
 Diphenylbutan (symmetrisches, Diphenyldimethyläthan) : vermuthliche Bild. 637.  
 Diphenylchlormethan : Verh. gegen Natrium 406.  
 Diphenyldiäthylarsoniumchlorid : Eig., Chloroplatinat 869.  
 Diphenyldiäthylarsoniumjodid : Formel, Eig., Lösl., Schmelzp. 869.  
 Diphenyldimethyläthan, siehe Diphenylbutan (symmetrisches).  
 Diphenylendisulfid : Siedep., Schmelzp. 67.  
 Diphenylenglycolsäure : Bild. 670.  
 Diphenylenketon : Bild. 396; Darst. 400; Oxydation, Krystallf. 637; Bild., Const., Verh. 670; Umwandl. in Phenylbenzoesäure 814.  
 Diphenylenketoncarbonsäure : Verh. gegen Kaliumhydrat 400.  
 Diphenylenmethan-Pikrinsäure : Zus., Schmelzp. 395.  
 Diphenylenphenylmethan : Darst. 403 f.; Eig., Zus., Schmelzp., Lösl., Oxydationsproduct 404; Bild., Darst., Eig., Schmelzp. 478; Const. 479.  
 Diphenylenphenylmethan-Pikrinsäure : Nichtexistenz 404.  
 Diphenylentolylmethan : Zus., Darst., Eig., Schmelzp. 404.  
 Diphenylentolylmethan-Pikrinsäure : Nichtexistenz 404.  
 Diphenylguanidin : Verh. 355.  
 Diphenylharzstoff : Bild. 774.  
 Diphenylhydrazin : Bild. 458.  
 Diphenylketon : Darst. 631.  
 Diphenylmethan (Fluoren) : Darst., Schmelzp., Siedep. 895; Bild., Siedep. 478; Bild. 628; Nitrirung 629; siehe Fluoren.  
 Diphenylmethylessigsäure : Darst., Const. 636.  
 Diphenylmethylessigsäure aus Acetophenonpinakolin : Eig., Formel, Krystallf., Schmelzp., Verh., Lösl., Salze, Oxydation, Darst. 820.  
 Diphenylmethylessigsäure-Methyläther : Eig. 820.  
 Diphenylmethylsulfhydrat : Bild., Eig., Darst., Verh. gegen Quecksilberchlorid 537.  
 Diphenylmonocarbonsäure, siehe Phenylbenzoesäure.  
 Diphenylnitrosoamin : Darst., Krystallf., Eig., Schmelzp., Lösl., Reduction, Verh. gegen Anilin 458.  
 Diphenylphosphinsäure : Darst. 865; Krystallf., Anhydrid, Calciumsalz, Verh. 866.  
 Diphenylphosphinsäure-Aethyläther : Schmelzp., Eig. 866.  
 Diphenyltetra bromchinon (Bromroschinon) : Zus., Darst. 652 f.; Lösl., optische Eig. 658.  
 Diphenylthioharnstoff : Verh. gegen Jod 356; Verh. gegen übermangansaures Kalium, Bild., Umwandl. 359; Bild. 360.  
 m-Diphtalimidodibromdiphenyl : Darst., Formel, Eig., Lösl., Schmelzp. 790.  
 Diphtalimidodiphenyl : Darst., Eig., Lösl., Schmelzp. 790.  
 Dipicolin : Dampfd., Formel, sp. G., Siedep., Verh. gegen Bromwasser, Oxydationsproducte 440.  
 Dipicolinbromidbromhydrat : Darst., Zus. 440.  
 Dipicolinchlorhydrat, siehe chlorwasserstoffs. Dipicolin.  
 Dipicolin-Methylalkohol : Darst. 440.  
 Dipicolin-Methyljodid : Zus., Darst., Eig., Lösl., Verh. gegen Silberoxyd, gegen Jod 440.  
 Dipikrylamin-Naphtalin : Darst. 466.  
 Diplatinophosphorchlorür : Darst., Zus., Eig., Verh., Umsetzungen 315 f.  
 Dipropylallylcarbinol : Darst., Siedep., Verh. gegen Brom, Lösl., sp. G., Ausdehnungscoefficient, Essigäther, Oxydationsproducte 531.

- p-Dipropylbenzol : Darst. 893 f.; Zus., Siedep., Eig., Verh., Oxydation 894.
- p-Dipropylbenzolsulfosäure : Darst., Zus., Eig., Schmelzp. 894.
- p-Dipropylbenzolsulfos. Baryum : Zus., Darst., Eig. 894.
- p-Dipropylbenzolsulfos. Blei : Zus., Eig. 894.
- p-Dipropylbenzolsulfos. Calcium : Zus., Darst., Krystallf. 894.
- Dipropylketon, siehe Butyron.
- Dipropylthetinbromid : Darst., Bleiverbindungen 688.
- Dispersion, anomale : 168; siehe Licht.
- Dissociation : fester Körper 117; als Bedingung der anomalen Dampfdr. 118; des Chloralhydrats 118, 119; der Untersalpetersäure 120; der Ammoniumsulfate, der Oxyde der Platingruppe 123; der Metallsulfide 125; der gelösten Eisenoxydsalze 126 f.
- Dissociationsspannung : des Chlorhydrats 123; der Oxyde des Rhodiums, Palladiums und Iridiums 124.
- Distyrol : Eig., Siedep., Verh., Bild. 885.
- Disulfobenzoesäure : Const. der entsprechenden Dioxybenzoesäure 768.
- Disulfoxybenzoesäure : Darst., Baryumsalz 849.
- Disulfosäuren : Farbstoffe aus Diazophenolen und Disulfosäuren des  $\beta$ -Naphthols 1182 f.
- Disulfoxyde, aromatische : Verh. 888; Unters. 860 f.
- Ditalin : Geschichtliches, Identität mit Ditamin 891 f.; Wirk., Unters., Vork., Lösl., Eig., Reactionen 892 f.; Const., Verh. 893.
- Ditamin : Identität mit Ditalin 891 f.; Verh., Zus., Unters., Wirk. 892; Identität mit Echitamin 893.
- Ditereben : Bild. 834.
- Dithioacetanilid : Bild., Darst., Lösl., Eig., Schmelzp. 460; Verh. gegen Schwefelsäure und Salzsäure 461.
- Dithioanilin : Bild., Zus. 460; Bild., Formel 461.
- Dithiodiphenyl, siehe Phenyldisulfid.
- Dithions. Anilin : Darst., Eig., Lösl. in Wasser 205.
- Dithions. Baryum : Lösungswärme 83.
- Dithions. Blei : Lösungswärme 85.
- Dithions. Calcium : Lösungswärme 84.
- Dithions. Chloropurpureokobalt : Darst., Krystallf. 281.
- Dithions. Kalium (neutrales) : Lösungswärme 83.
- Dithions. Kupfer : Lösungswärme 84.
- Dithions. Magnesium : Lösungswärme 84.
- Dithions. Mangan : Lösungswärme 84.
- Dithions. Natrium : Lösungswärme 83; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90.
- Dithions. Nickeloxydul : Lösungswärme 84.
- Dithions. Salze : Darst., Eig. 204 f.
- Dithions. Silber : Lösungswärme 85.
- Dithions. Strontium : Lösungswärme 83.
- Dithions. Vanadintetroxyd (hypovanadidithionate) : Darst. 204.
- Dithions. Zink : Lösungswärme 84.
- Dithymyläthan (Dithymoläthan) : Darst. 404; Schmelzp., Eig., Lösl., Oxydationsproduct 405; Darst. 593 f.; Eig., Lösl., Schmelzp., Verh., Diacetyl-derivat, Äthyläther, Benzoyläther, Oxydation 594.
- Ditolyguanidin : Darst. 351.
- Ditolyloxalylguanidin : Bild. von  $\beta$ -Dicyantritolylguanidinchlorhydrat 350; Verh. gegen Anilin 351.
- Ditolyloxamid : Darst. 351.
- Ditolyparabansäure : Darst. 250 f.; Zus., Oxydationsproduct 361.
- Ditolyphenylmethan : Darst., Lösl., Eig., Schmelzp. 636.
- Dolerit : mikroskopische Unters., Bestandth., Anal., Untersch. von Basalt 1288 f.
- Dolomit : Verh. gegen Citronensäure 1198; Uebersätze von Pelagozit, Anal. eines Dolomits von Bleiberg, Einschlüsse im Dolomit des Binnenthal und von Campo longo 1221 f.; unfeliche Bestandth. 1289 f.; Entstehung aus Kalkstein 1291.
- Doppelsulfate : Verh. gegen Salzsäuregas 214; der Sesquioxyde, Darst., Eig., Verh. 267 f.
- Drähte : Erzeugung von Thermoelementen durch Dehnung 187.
- Druck, hoher : Einfluß auf elektrochemische Vorgänge 154.

Monroe's Licht : spectrometrische Unters. 159.

Mucosia myoporides : Darst. des Duboisins 894.

Mucosin : Darst., Eig., Lösl., Salze, physiologische Eig., Verh. 894f.

Mucus thoracicus : Gehalt an Harnstoff 995.

Mingemittel : Gehalt des Gypses an Ammoniak 218.

Mager : Einfluß verschiedener auf Kartoffeln 960; Best. der löslichen und unlöslichen Phosphorsäure 1057; Gewg. 1148; Thierfaserabfälle als Dünger 1175.

Magnésit : Krystallf. 1210.

Malt : Verh. 922f.; Buttersäuregährung 1018.

Marmorit : Eig., Begriff, Verh. 1271; Anal. 1272.

Mars : Const. 388, 584.

Methylsäure, siehe Cumylsäure.

Dynamit : Fabrikation 1188.

Methylsäure : aus Cholesterin vom Menschen 1004.

Magnetit : Verh. gegen Zink und Kupfer 138; elektrische Leitung 144; spezifisches Inductionsvermögen 147.

Melanin : Identität mit Ergotin 915.

Melamin : Vork., Verh., Nichtvork. 892; Identität mit Dinitramin 893.

Melaleuca scholaris, siehe Alstonia scholaris.

Melaleuca : giftige Wirk. der Blätter 978.

Melaleuca, siehe Holz (Eichen-).

Melaleuca : Wirk. 933; Farbstoff 1012; Bild. einer phosphorartigen Substanz bei der Fäulnis 1091.

Melaleucin : Verh. 996.

Melaleuc : Spectrum 177.

Melaleuca : Vork. einer phosphorartigen Substanz 1091.

Melaleuca : arctisches 27; Kältemischung aus Eis und fester Essigsäure 34; Ausscheidung aus 1procentigen Lösungen von unterschwefliger Natrium, von Citronensäure 56, 57; Wärmeleitung, Unters. 76; Leitung und spezifisches Inductionsvermögen 147; optische Structur 167f.

Melaleucimeter (Bunsen'sches) : Anw. zur Best. der sp. W. des Berylliums 70.

Eisen : Aenderung der Wärmeleitung durch Magnetisirung 78; Verbindungswärme mit Hydroxyl, Chlor, Brom und Jod zu Oxydulverb. 109; Einw. auf Wasserstoffsäuren 112; Leitungs-widerstand 141; magnetisches Verh. 156, 157; Spectrum 172, 174; Vork. in der Sonnenatmosphäre 185f.; Eig. des durch dasselbe abgeschiedenen Wasserstoffs 193f.; Legirung mit Arsen 232, mit Beryllium 242; katalytisches, Unters. 264; Bedeutung für die Pflanzen 940; Vork. in Rohfasern 949; Vork. in Methämoglobin 999; Aufnahme und Ausscheidung durch den Thierkörper 1010; Bild. von Ammoniak bei der Filtration von Wasser durch schwammiges Eisen 1041; Best. des Phosphors 1049; Best., Scheid. von Uran 1060; von Mangan 1061, von Kupfer 1068; elektrolytische Best. 1067; directe Darst. aus den Erzen 1098 f.; Darst. von Eisenschwamm, Reduction der Eisenerze, aus kieselhaltigen Erzen, mikroskopische Unters., Hamoir-proceß 1099 f.; Bessemerproceß 1100f.; Oxydationsverlauf in den Convertern 1101; Abscheidung des Phosphors 1102f.; Gehalt an Phosphor und Schwefel 1103; Darst. von Mangan-eisen, Festigkeit und Dehnbarkeit von Eisen- und Stahlplatten 1104; Emailiren von Eisenblechwaren, Eisenlegirungen 1105; Best. im Guß-nickel 1106; Ueberziehung von Kupfer mit Eisen, Ueberziehung mit einer Oxyduloxyschicht 1110; Bedeutung des Phosphors für das Eisenhütten-wesen 1117; Verh. gegen fette Oele 1169; Farben aus Eisenschwämmen 1195; Legirungen mit Nickel (Tänit) 1315; siehe Gußeisen, Roheisen und Stahl.

Eisen, dialysirtes, siehe Eisenoxyd-hydrat und Dialyse.

Eisen, tellurisches : 1200.

Eisensulfat : Bild., Zus. 264.

Eisensulfatalkali, siehe schwefels. Eisensulfatammonium.

Eisensulfat : Darst., Eig., Zus. 332.

Eisenbahnschwellen : Imprägniren 1174.

Eisenblech : Emailiren 1105.



Eisenchlorid, siehe Chloreisen.

Eisenchloride (basische): Darst., Eig. 264.

Eisenerse: Aufschließung 1060; Best. des Mangans 1062; directe Darst. des Eisens 1098; Reduction, Verschmelzung kieselhaltiger 1099; Bessemerproceß 1100.

Eisenglanz: Krystallf. 1211; Vork. von Kobalt 1281.

Eisenkies: Verh. 1198; Verwachsungen mit Arsenkies 1205, mit Markasit 1206; siehe Schwefelkies.

Eisen-Kalialaun: Aetzfiguren 2.

Eisenlegirungen: Eig. 1105.

Eisenmangan, siehe Manganeisen.

Eisenoxychloride: Lösl. 264.

Eisenoxyd: Lösung in Salpetersäure, Dissociation 126; Ausscheidung aus den Lösungen des essigs. Salzes durch Erwärmen 128, 129; Einfluß auf die Salpeterbildung 222; Verh. gegen Reductionsmittel 234; Darst. von Ferrum oxydatum sacchar. solub. 264; Darst. und Magnetismus der Verbb. mit Monoxyden 266; Reduction 1099.

Eisenoxyd, colloides: Bild. durch Dissociation von Eisenoxydsalzen 126; Verh. gegen Salzsäure, zu verschiedenen Mengen Säure 127, 128.

Eisenoxyde: Reduction, Bildungswärme 234.

Eisenoxydhydrat: Verh. des feuchten, sp. G. und Chlorgehalt des dialysirten, Darst., Zus., Eig., Darst. einer neuen Modification 263; Schwierigkeit des Auswaschens 264; Anw. zum Nachweis der reducirenden Eig. organischer Verb. 319; Verh. 727; Verwerthung des bei der Reinigung von Leuchtgas benutzten 1165.

Eisenoxydhydrat, dialysirt: sp. G., Anal., Unters. 264.

Eisenoxydsalze: gelbster, Dissociation 126 f.; Austausch mit anderen Salzen 128.

Eisenoxydul: Bildungswärme 100; Best. in Silicaten 1054.

Eisenoxydulhydrat: Zersetzungswärme durch  $H_2S$  101; Verh. 727.

Eisenoxyduloxyd: Reduction 234.

Eisenspyrite: Verh. gegen Wasser 273.

Eisensaccharat: Darst. 264.

Eisensalzlösungen: Nichteintreten einer Concentration am Pol eines Magnets 158.

Eisensan: von Elbogen 1316.

Eisenspath: Verh. gegen Citronensäure 1198.

Eisensulfid: aus Colorado 1207; siehe Schwefeleisen.

Eisenverbindungen: Verh. gegen Chlor 108.

Eisessig: Verh. von Furfurof 621, 1125 f.; siehe Essigsäure.

Eismaschine: von R. Pietet 1115.

Eiter: Abscheidung des Eiweißes 93; Spaltpilz im blauen 1019.

Eiweiß: Verb. mit kohlen. Natrium, Zers. durch Dialyse 62; Verh. gegen Kupferoxyd-Ammoniak 327; Abscheidung aus thierischen Flüssigkeiten 933 f.; Zers. 934; Rückbild. aus Pepton 935 f.; Zers. beim Keimen 946; Beziehung zu den Kresolen 1007; Zus. des Gersteneiweißes 1026; Bild. einer phosphorartigen Substanz bei der Fäulnis 1091; Verminderung des Eiweißgehaltes des Weines durch Süßen des Mostes 1162 f.; siehe Albumin.

Eiweißkörper: Vork. 966, 975 f.; Best. 972 f.; Vork. eines Globulins in der Milz 995; aus Methämoglobin 999; im Blut von Octopus vulgaris 1000 f.; Einw. auf den thierischen Organismus 1011 f.; der Hefe 1077; Bild. von Phenol und Indol bei der Fäulnis von Eiweißkörpern 1030 f.; Verh. gegen ungeformte Fermente aus Pflanzentheilen 1035; pflanzliche, Best. des Stickstoffs 1092.

Ekdemit: Vork., Eig., Formel, optische Eig. 1235; Krystallf., Anal., Modification 1236.

Eklogit: mikroskopische Unters., Anal. 1284 f.

Elaeagnus pungens: Blätter 951.

Eläococcol: Unters. 737 f.

Eläolith: Anal. 1240 f.; Formel, Krystallf. 1243.

Eläolsäure: Vork., Darst., Zus. 733.

Eläomargarinsäure: Schmelzp., Darst., Zus., Eig. 737 f.; Verh. 733.

Eläostearinsäure: Darst., Schmelzp., Vork., Verh., Zus. 733.

Elaterin: Reaction 958 f., 1005.

lbwein : Farbstoffe 1089.

lektricität : elektrisch-chemische Untert., Erregung durch Druck und Reibung 129 f.; Elektricitätsentwicklung als Aequivalent chemischer Prozesse, elektromotorische Kraft von Ketten 180, 181; elektromotorische Kraft der Metalle in wässrigen Lösungen ihrer Sulfate, Nitrate und Chloride 181; Element aus Magnesium, Quecksilber und Platin, elektromotorische Kraft von Kupfer und Zink mit schlechten Leitern als Erregern, des Grove'schen Elementes, neue Form des Daniell'schen Elementes, Modification des gewöhnlichen Elementes mit saurem chroms. Kalium, Braunsteinelement 183; Abänderung des Leclanché'schen Elementes, Vervollkommen der Chromsäurekette, Batterie von Byrne, Element mit Eisenlösungen 184, mit einer Flüssigkeit 184, 185; neue Batterieform, Element mit Gallium, Elektromose und ein neues elektromotisches Element, thermoelektrische Eig. von Flüssigkeiten 185, des Kobalts, Einfluß der Temperatur und Zus. auf die thermoelektrischen Eig. einiger Legierungen 186; Erzeugung von Thermoströmen in Drähten durch Dehnung, Erklärung der Pyroelektricität von Kristallen, Wärmeentwicklung durch Drehen der elektrischen Moleküle 187; Erregung beim Contact fester und gasförmiger Körper 188 f.; Versuche an Grove's Gasbatterie, galvanische Polarisation von Platin in Wasser 140, 141; Depolarisation von Metallelektroden durch Salzlösungen, Leitungswiderstand des Eisens, Veränderung des Widerstandes des Quecksilbers durch die Temperatur, Widerstand verdünnter Lösungen von Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Wasserstoffverbindungen 141; Leitungvermögen einiger Elektrolyte 148; Abhängigkeit des Leitungvermögens schlechter Leiter von der Temperatur 144; Leitung des Selen 145 f.; unipolare Leitung des Pailomelans, Erörterung über unipolare Flammenleitung 146; elektrische Eig. von Wachs und Chlorblei, Leitung und spezifisches Inductionsvermögen von Eis und Wasser, spezifisches Induc-

tionsvermögen einiger Diölektrica, spezifisches Inductionsvermögen und Leitung der Diölektrica 147; Leitung und Elektrolyse einfacher Verbb. 148 f.; Elektrolyte als Salze aufzufassen 149 f.; Wanderung der Ionen, Elektrolyse des Wassers 150 f.; elektrolytische Unters. der Chromverbindungen 151 f.; Elektrolyse einiger Glycoide 152; Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen, Gladstone-Tribe's Element 153; Zers. des Wassers, Durchgang des galvanischen Stroms durch Wasser, elektrochemische Vorgänge unter hohem Druck, Impulsion elektrolytischer Flüssigkeiten in Contact mit Quecksilberoberflächen 154, 155; Vermehrung der Verdampfung aus Flüssigkeiten durch Elektricität, Verh. in verdünnten Gasen 155 f.; Entladungen in verdünnten Gasen, praktische Anw. 156; spectrometrische Unters. des elektrischen Lichts 159; Spectren der Entladung in Geißler'schen Röhren 175; Wirk. der Gladstone-Tribe'schen Zink-Kupferkette 191 f.; Eig. des elektrolytischen Wasserstoffs 193 f.; Bild. von Ueberschwefelsäure, Ozon und Wasserstoffhyperoxyd 201 f.; Einw. auf binäre Verbb. 204; Bhd. von Alkohol aus Zucker 1015.

Elektrisches Licht : von 60 Bunsen-Elementen, optische Grade 68; spectrometrische Unters. 159.

Elektrolyse : des Wassers 150.

Elektrolyte : Leitungsfähigkeit 148; als Salze aufzufassen 149 f.

Elektromose : Begriff 185.

Elemente : vergleichende spectralanalytische Beobachtung der Elemente, der Sonne und anderer Gestirne, zusammengesetzte Natur derselben, Ursprung 7; Gruppierung, Beziehungen 8; Zunahme des Ausdehnungscoefficienten mit abnehmendem Schmelzp., starre, absolute Ausdehnung als periodische Function des Atomgewichts 69; zusammengesetzte Natur 170 f.; Spectren der gemischten und ihrer Verbb. 178 f.; neues, wahrscheinliches Vork. im Didym aus Cerit 260; Atomgewichte 804 f.; Vork. der die Gangmineralien zusammensetzenden Elemente in Silicatgesteinen 1281.

- Elementaranalyse : gleichseitige Best. von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff 1069 f.; auf nassem Wege, organischer Verb. mit Platin im Sauerstoffstrom 1070.  
 Eleminhars : Verh. 984.  
 Elemisäure : Vork., Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., optische Eig., Formel 983; Salze 984.  
 Ellagsäure : Vork. 818; aus Granatwurzelsrinde, Verh. gegen Zinkstaub, aus Dividivi, Darst., Verh. 819; Vork. 969.  
 Elodea canadensis, siehe Wasserpest.  
 Emaille : Emailiren von Eisenblechwaren 1105.  
 Emanationen : Gas einer Grube auf Vulcano 1292.  
 Emetin : Reaction 1085.  
 Emodin : Vork., Best. 966.  
 Emulsin : Verh. 1082.  
 Enstatit : Vork., Krystallf., Anal., Verwachsungen mit Diallag 1248 f.; Pseudom. von Speckstein nach Enstatit 1278; Vork. 1817, 1820.  
 Enysit : Zus. 1226.  
 Eosin : Fluorescenz 162; Absorptionsspectrum 177, 178, 180; Darst. ähnlicher Farbstoffe 562 f.; Anw. zur Färbung von Gummiwaren 1170; fabrikmäßige Darst. 1184 f.; Eosin-gebstich, Eosinblautich, Darst. von Safrasin 1186.  
 Eosin, in Alkohol lösliches : Farbe 561; Verh., Darst., Lösl., Eig. 562.  
 Eosin, bläuliches (Tetrajodfluoresceinnatrium) : Darst., Eig. 561.  
 Eosin, gelbliches (Tetrabromfluoresceinnatrium) : Darst. Lösl. 561.  
 Eosinblautich, siehe Tetraiodfluoresceinnatrium.  
 Eosin-gebstich, siehe Tetrabromfluoresceinnatrium.  
 Eosphorit : Vork. 1280 f.; Eig., Krystallf., Zus. 1281; Anal. 1283.  
 Epheu : Blätter 951; Hederasäure 960.  
 Epichlorhydrin : Verh. gegen Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam 407, gegen Kaliumcyanat 525; Aetherrification 671.  
 Epidot : Verh. 1198; Krystallf. 1238.  
 Epithydrincarbonensäure : Nichtbild. 671.  
 Epithydrincarbonensäure-Aethyläther : Nichtbild. 407.  
 Epilobium angustifolium : Anal. der Wurzel 971.  
 Equisetum arvense : Verdaulichkeit 967.  
 Equisetum hiemale : Saft 948 f.; Faser 949.  
 Erbinerde : Vork., Eig., Zus., Spectrum 259.  
 Erbium : Vork. in der Sonne 185, in Rhabdophan 1228.  
 Erbsen, grüne : Inosit 923; Blüthennectar 952; Vork. von Phytosucin 956.  
 Erbsenstein : Zus. 1221.  
 Erdalkalien : Verh. der Oxyde und Carbonate gegen Jod 290.  
 Erdbeerwurzel : Unters. 971.  
 Erde : magnetischer Zustand 186.  
 Erde, neue, aus Gadolinit : Darst. 260; Unters. 261; Vork. im Samarakit 262.  
 Erden : Vork. in einem hauptsächlich aus vanadins. Kupfer und Blei bestehenden Mineral, Eig., Verh., Salze 262 f.  
 Erdmetalle : Verh. der Oxyde gegen Chlor 108.  
 Erdphosphate : Bildungswärmen 96.  
 Ergotin : Identität mit Ecbolin 915.  
 Ergotinine : Darst., Eig., Modificationen, Reactionen, Lösl., Verh. 914; Zus., Salze 915.  
 Erstarren : Erstp. der reinen Essigsäure 34; Erstarrung von Salpetersäureamhydrat, Chloroform und Chloral, durch feste Kohlensäure und Aether 35.  
 Erythrit : Verh. gegen Borax und Borsäure 517 f.; Buttersäuregährung 1018, 1020.  
 Erythrodextrin : Bild., Vork., Lösl., Verh. 924.  
 Erythronium dens canis : Anal. der Zwiebeln 975.  
 Erythrooxyanthrachinon : Bild. 611; Darst. 659.  
 Erythrooxyanthrachinonsulfosäure : Lösl., Salze, Verh. 663.  
 Erythroretin : Vork., Best. 966.  
 Erse : Best. des Antimons 1053, des Metallgehalts 1055.  
 Eserin : optische Eig., Reactionen, Anw. Verh. 897.  
 Essigäther : Verh. gegen Brom 675; gebromte 676; siehe Essigsäure-Aethyläther.

**essigbuttersäure** : Bild. 1024.

**essigmutter**, siehe *Mycoderma aceti*.

**essigpropions. Baryum** : Krystallf., Bild. 1020 f.

**essigsäure** : sp. G. der Gemische mit Wasser 37; Entstehung von Kali, Natron und Ammoniak aus ihren ameisens., butters. und isobutters. Salzen durch Essigsäure, relative Affinität 29; wässrige, Verh. beim Abkühlen auf 0°, feste, Kältemischung mit Wasser oder Eis, reine, Erstp., Dampf. bei niedrigem Drucke 34; Spannk. der Dämpfe aus ihren wässrigen Lösungen 89; Const. des Dampfes 50, 51; thermochemisches Verh. einiger Derivate 94; Wärmeentwicklung mit Kalilauge 118; Impulsion in Contact mit Amalgamen 154, 155; Einfluß auf die Absorptionsspectren gelöster Stoffe 180; Lösungsvermögen für Phosphor 228; Lösungsvermögen für Bromwasserstoff, Anw. einer solchen Lösung 329; Esterbild. mit Trimethylcarbinol 515; Darst. 672; Vork. 674; Vork. in den Menschenexcrementen 1008; Bild. 1006; Bild. bei der Glycerinährung 1017, 1019; vermuthliche Bild. 1023 f.; in umgeschlagenen Weinen, im Wein 1161; Einw. auf Mineralien 1197.

**essigsäureacet-p-homosalicylaldehyd** : Const., Darst., Eig., Schmelzp., Verh. 623.

**essigsäure-Aethyläther** : Refraction des Dampfes gegen Luft 166; Vork. 518, 516, 517; Verh. der halogenisirten gegen Methylsulfid 685; siehe Essigäther.

**essigsäureanhydrid** : Elektricitätleitung und Elektrolyse 148; Verh. gegen Benzamid, gegen Benzimidobutyläther 387; Einw. auf Pentabromresorcin 559.

**essigsäure-Benzyläther** : Darst., Umwandl. in Hydrocinnameln 740.

**essigsäure-Benzyl dimethylbenzyläther** : Darst., Eig., Siedep., sp. G., Verh. 812.

**essigsäure-Borneoläther** : Vork., Formel 980.

**essigsäuredibromid** : Darst., Verh., Eig., Bromhydrat, weitere Bromirung 675.

**essigsäure-Dipropylallylcarbinol**: Siedep., sp. G., Verh. 581.

**Essigsäure-Methyläther** : Refraction des Dampfes gegen Luft 165.

**Essigsäure-Quercit** : Monoacetat, Tri- und Pentaacetat 528.

**Essigs. Alkalien** : Darst., trockene Destillation 1125.

**Essigs. Ammonium** : Darst., Anw. 1125.

**Essigs. Anilin** : Verh. gegen Chlorjodampf 449, gegen Butylchloralcyanhydrat 618.

**Essigs. Anthranufin (Diacetat)** : Darst., Eig., Verh. 667.

**Essigs.-m-Benzdioxanthrachinon (Diacetat)** : Darst., Eig., Krystallf., Schmelzp., Verh., Lösl. 666.

**Essigs. Bensimid** : Darst., Schmelzp., Eig., Verh. 337.

**Essigs. Blei** : als Kryogen, Kryohydrat 56; Verh. zu Zink 194; Anw. 1125.

**Essigs. Calcium** : als Kryogen, Kryohydrat 56; Bild. 1024.

**Essigs. Dibenzoresorcin (Diacetat)** : Eig., Schmelzp., Lösl., Verh., Reduction 638.

**Essigs. Didym** : Lösl. 257, 259.

**Essigs. Eisenoxyd** : Gehalt der Lösung an colloïdem Eisenoxyd 128, weitere Dissociation beim Erwärmen 128, 129; als Reagens auf freie Mineralsäuren 1040, 1120.

**Essigs. Kalium** : Verh. zu Eisenchlorid 128, gegen Alkohol und Kohlensäure 517.

**Essigs. Kobalt** : sp. G. 25.

**Essigs.  $\beta$ -Naphthimid** : Darst., Zus., Eig., Schmelzp. 341.

**Essigs. Natrium** : Bildungswärme 95; Verh. zu Eisenchlorid 128; Gewg. flüchtiger Fettsäuren aus den Mutterlaugen 1135.

**Essigs. Natrium (saures)** : Lösungswärme, Bildungswärme 98.

**Essigs. Nickel** : sp. G. 25.

**Essigs. Quecksilberoxyd** : zur Best. von Glucose 1077.

**Essigs. Terbium** : Anal., Eig. 256 f. Lösl., Eig., Zus., Verh. 257; Lösl. 259.

**Essigs. Zink** : als Kryogen, Kryohydrat 56.

**Esterbildung** : Unters. 518 f., 516 f.

**Eugenol** : Siedep., Formel 766 f.

**Eugensäure** : Vork. 981.

**Enkrasit** : Eig., Begriff, Krystallf., Vork., Anal. 1272.

**Euphorbia Latyris** : Unters. der Samen 978.

**Euphorbium** : Darst. von Euphorbon 956.

**Euphorbon** : Darst., Formel, Schmelsp., optische Eig., Isomerie mit Lactoon 956.

**Eupitton** : Salz des Eupittons, siehe Pitakall.

**Eupittonsäure** : Darst., Const., Verh. 599.

**Euralith** : Begriff, Vork., Anal. 1248.

**Evansit** : Vork., Anal., Eig. 1280.

**Evodia glauca** : Berberin in der Rinde 977.

**Excremente** : flüchtige Bestandth. der menschlichen 1008.

**Explosion** : Vermeidung von Explosionen bei der Vereinigung der Bestandth. explosiver Gasmische 20; eines Gemenges von Ammoniumnitrat mit Schießbaumwolle unter höherem Druck 85; durch Salpetersäure verursacht 215.

**Explosive Körper** : Zersetzung 21.

**Exsiccatoren** : Aufsatz 1096.

**Extractivstoffe** : aus der Wurzel von *Epilobium angustifolium* 971.

**Fässer** : Weingrünmachen 1168.

**Fäulniß** : Bild. von Hypoxanthin 866; Producte 994 f.; Bedingungen 1021 f.; Fäulnißfähigkeit inficirter und gekochter Flüssigkeiten 1022; Unters. 1023 f.; Einfluß des Sonnenlichtes auf Fäulnißorganismen, Befreiung der Luft von Organismen 1026; in der Luft vorkommende Organismen 1026 f.; Bild. einer phosphorartigen Substanz bei der Fäulniß von Eiweiß und Ei-dotter 1091.

**Fäulnißorganismen** : Verh. gegen Licht 1026.

**Fahlers** : Verh. 1198; Verwachsungen mit Kupferkies 1210.

**Fairchildit** : Vork. 1280; Vork., Zus., sp. G. 1288.

**Faujasit** : Vork. 1266.

**Farbbasen**, siehe Basen.

**Farbstoffe** : Best. in Flüssigkeiten 159; Aenderung der Absorptionsspectren

durch Lösungsmittel 177 f.; Dent. aus aromatischen Aminen und Benzotrichlorid 462; Bild. eines blaugrünen aus Tetramethyldiamidoditriphenylmethan, eines blauen aus Pentaphenyläthan 458; Bild. aus tertiären aromatischen Basen und Säurechloriden 454; blauer, Bild. 468; Bild. eines blauvioletten und eines rothen, blauer, Zus., Verh. 467; aus methylinen Anilinen und Toluidinen, Unters. 469; violettrother, aus Monomethyl-o-tolidin 475; gelbe, rothe, violette, Bild. 488; aus Oxalsäure und Resorcin, Zus., Eig., Lösl. 560; aus Fluorescein, Darst. im Großen 561; dem Eosin ähnliche, Darst. 562 f.; blauer aus Anthrapurpurin 611; aus p-Oxybenzaldehyd, Darst. 631; aus α-Oxyisophtalsäure, Bild. 784; Verh. der pflanzlichen 952; des Cayennepfeffers, Verh. 958; des Cayennepfeffers, Unters. 959; Nachw. fremder im Wein 1089, 1162; des Weins 1161; aus Holstheer 1170; Darst. der Repröducte der Theerfarbstoffe 1171; violette und purpurrothe aus Ultramarin 1178; Cyanpurpur 1179; blaue aus tertiären aromatischen Monoaminen 1179 f.; Sulfosäuren des Rosanilins, der Methylviolette und verwandter Farbstoffe 1180 f.; Violettbildung aus Dimethylanilin und Methylanilin, Darst. von Methylaniligrün und Hofmannviolett 1181 f.; Verwerthung der Rückstände der Fuchsin- und Magentarothfabrikation, Einw. von Azoxybenzid und Azobenzid auf Monoamine, rothe, braune und gelbe aus Diazophenolen und Disulfosäuren des β-Naphthols 1182 f.; aus Diazoverbindungen und Phenolen 1183; fabrikmäßige Darst. von Resorcin und Eosin 1184 f.; Safran, Methyl- und Aethylfluorescein 1185 f.; Gallein und Cörulein 1186 f.; Tünnitronaphtol, Verschmelzen des Anthrachinonsulfos. Natriums, Anthracen und künstliches Alizarin 1187 f.; Nitroalizarin 1190 f.; Alizarinblau, künstliches und natürliches Alizarin 1191 f.; Alizarinlacke, Garancin und Pseudopurpurin 1192 f.; Türkischrothmordant, indigobildende Substanz in Polygam tinctorium 1198 f.; in Orchideen, Darst. von Norin, von Cotinin, von Chlorophyll, von Ponceillon 1194 f.;

- von Canlin, von Farben aus Eisenabfällen, von Thalliumfarben, einer schwarzen Farbe aus Schwefelblei und Leinölfirnis, Seife als Anstrich 1195 f.
- Farbstoffe des Rothweins, siehe Oenolin.
- Faser, animalische, siehe Thierfaser.
- Faser, thierische, siehe Thierfaser.
- Faser, vegetabilische, siehe Pflanzenfaser.
- Faser, von Equisetum hiemale : Zus., Verh. 949.
- Fehling's Solution : Vorschrift sur Darst. 1076.
- Federn : Anw. 1178; Bleichen 1176.
- Feldspath : Mangannachweis 1129; Pseudom. 1278 f.
- Feldspathe : Zwillinge, Schmelzbarkeit 1260; sp. G., Anal. 1261 f.; Albite vom Rossert, Labrador, Anorthit 1266 f.; Saccharit, Plagioklas, Saussurit 1267.
- Feldspathgesteine : Ueberzüge von Pelagosit 1221.
- Fermente : der Alkoholgährung 1015; Wirk. 1016; Schizomycotengährungen 1017 f.; Wirk. von Pilzen auf stickstoffhaltige Nährlösungen, Nitritbild. aus Ammoniumsalsen durch Bacterien, Fäulnisfähigkeit inficirter und gekochter Flüssigkeiten 1022; Begriff 1028; ungeformtes der Hefe 1028; Milchsäureferment 1031 f.; Invertin 1032 f.; ungeformtes der Rübenschnittzel, Invertin, Speichelferment, Diastase 1034 f.; Vork. des organisirten Harnfermentes in der Luft, Fermente, die das Verderben von Bier bedingen 1035; ungeformte aus Pflanzen 1036 f.; Fehlen eiweiß- und fettzersetzender Fermente in verschiedenen Pflanzen, Zus. der Diastase 1036 f.; des Schlangengiftes, pepsinartiges der Früchte von Carica papaya, Ferment fleischfressender Pflanzen 1037; Milchsäurefermente im Bier 1167; siehe Gährung.
- Ferricyanbaryum : Darst., Zus., Eig., Verh. 830.
- Ferricyanblei : Zus., Eig., Verh. 830.
- Ferricyanbleiammonium : Eig., Zus., Verh. 831.
- Ferricyanblei-Bleioxyd : Zus., Darst. 831.
- Ferricyanbleicalcium : Nichtbild. 831.
- Ferricyanbleikalium : Bild., Darst., Eig., Zus., Verh. 831.
- Ferricyanbleilithium : Nichtbild. 831.
- Ferricyanbleinatrium : Nichtbild. 831.
- Ferricyanblei-salpeters. Blei : Zus., Eig., Darst., Verh. 830.
- Ferricyankalium (rothes Kaliumprussiat) : Gefrierpunkt und Dampfspannung einprocentiger Lösungen 55; als Kryogen, Kryohydrat 56; Reduction 192; Verh. gegen Salzsäure 215; Anw. 1128.
- Ferrite : Darst., Magnetismus 265 f.
- Ferrocyanbaryum : Darst. 830.
- Ferrocyankalium : als Kryogen, Kryohydrat 56; Bild. 192; Verh. gegen Salzsäure 215; Gewg., Anw. 1128.
- Ferrocyanverbindungen : synthetische Darst. 1128 f.
- Ferromangan, siehe Manganeisen.
- Ferrotellurit : Formel, Vork. 1236; Beimengungen 1227.
- Ferulasäure : Formel, Schmelzp. 765 f.; Darst., Salze, Verh. 799; Salze 800; Const. 801 f.
- Fett (Fette) : Fettgehalt käuflicher Kleberpräparate 962; verseifbare, Vork., Best., von Ilex paraguayensis 968; der Rhabarberwurzel 966; Vork. 971; Best. 972 f., 975; des Serums, Wirk. 997; Vork. 1013; Best. in der Hefe 1028, 1158, in der Milch, des Schmelzp., Extraction 1092; Bild. aus den Albuminkörpern in Milch und Käse 1145; Verseifung durch Schwefelsäure 1169; Entfernung aus der Pflanzenfaser 1174.
- Fettsäuren : Synthese 871; Vork. 674; im Blut 985 f.; Vork. 1013; Best. in der Hefe 1028, der in Wasser löslichen Fettsäuren der Butter 1145.
- Fettsäuren, flüchtige : Bild. 934; Vork. in den Menschenexcrementen 1003; Trennung 1018.
- Fettsäuren, höhere : Bild. 1024.
- Fettsäuren, normale : Verh. der Benzyläther 812.
- Fettsäuren, phenylirte : Synthese 740 f.
- Feuchtigkeit : Best. kleiner Unterschiede des Feuchtigkeitsgrades durch das Mikrotasimeter 67; Best. in der Luft 1097.
- Feuerblende : Krystallf. 1209.
- Feuerungssystem : mit Schlitzgenerator 1168.
- Fibrin : Bild. 933; Peptonisirung 935; Bild. von Xanthin und Hypoxanthin bei der Fäulnis und Pankreasverdauung 998 f.; Bild. im Blut 1000; Fäulnis 1028; siehe Blutfibrin.

- Fibrinferment : Unters. 938.  
 Fibrin der Seide : Verh. 939.  
 Fibrolith : Vork., Anal. 1236.  
 Fichtenbark : Nachw. 978.  
 Fichtenholstheer : Verwerthung 1173 f.  
 Ficus gummosa : Wachs 978 f.  
 Filaments de la tourne : Vork. eines  
 ähnlichen Parasiten im umgeschlagenen  
 Wein 1161.  
 Filter : Extraction 1096.  
 Filtriren : Anw. von Glaswolle 1096.  
 Filtrirpapier : Verh. gegen Metallsalzlösungen  
 1054 f.  
 Fische : Conservirung 1146.  
 Fisetholz : Darst. des Cotinins und Morins  
 1194.  
 Flammen : Messung der Temperaturen  
 115 f.; unipolare Leitung der Elektrizität  
 146; Durchsichtigkeit farbloser  
 160; Bild. leuchtender 1164; siehe  
 Licht.  
 Flammentemperaturen : eines Stearinlichtes,  
 einer Locatellilampe, einer Petroleumlampe  
 und einer Alkohollampe 117.  
 Flavin, siehe Diamidobenzophenon.  
 Flavopurpurin : Identität mit  $\beta$ -Oxyanthraflavon  
 und Oxyanthraxanthin 657; Bild. 660, 662.  
 Fleisch : Verdaulichkeit 987 f.; Conservirung  
 988, 1146.  
 Fleischäthylmilchsäure : Nichtbild. 695.  
 Fleischmilchs. Calcium : Verh. bei der Fäulnis  
 1028 f.  
 Fleischmilchs. Zink : Darst., Eig. 695.  
 Flintglas : spezifisches Inductionsvermögen  
 147; Veränderung der optischen Constanten  
 durch die Temperatur 164.  
 Flüssigkeiten : Spannkraft der Dämpfe aus  
 einem Gemenge zweier Flüssigkeiten 38, 39;  
 Diffusion von Gasen durch Flüssigkeiten 48,  
 49, 50; Einfluß der Adhäsion von Flüssigkeiten  
 an Gefäßwänden auf die Erhaltung des Zustandes  
 der Uebersättigung 58; Gesetz der Abhängigkeit  
 des Volums von der Temperatur 69; thermoelektrische  
 Eig. 135; Abhängigkeit des galvanischen  
 Leitungsvermögens von der Temperatur 144;  
 elektrolytische Impulserscheinungen in Contact  
 mit Quecksilberoberflächen 154; Vermehrung  
 der Dampfbildung 155; Best. der Farbenintensität  
 des Gehaltes an Farbstoff 159; Best. des Brechungsindex  
 dünner Schichten 164 f.; Einfluß auf die Spectren  
 gelöster Stoffe 177 f.; Best. des optischen  
 Drehungsvermögens 186.  
 Flüssigkeitshäutchen, siehe Spannung der  
 Oberfläche von Flüssigkeiten.  
 Fluoramin : Fluorescens 162.  
 Fluoranthren : Krystallf., opt. Eig., Oxydation  
 399; Formel 400.  
 Fluoranthenchinon : Darst., Schmelzp., Eig. 399.  
 Fluorberyllium-Fluorkalium : Zus. 244.  
 Fluorberyllium-Fluornatrium : Zus. 244.  
 Fluorbor : Verb. mit Ketonen, Aldehyden und  
 Kohlenwasserstoffen 320; Verb. mit Benzaldehyd  
 321; Einw. auf Campher 640.  
 Fluorboraceton : Siedep., Eig., Verh. 320.  
 Fluorboräthyl : Verh. 320; Darst. 370 f.; Eig.,  
 Siedep., sp. G. 371; Einw. auf Campher 395.  
 Fluorbor-Fluorwasserstoff : Bild., Eig., Siedep.,  
 Verh. 587.  
 Fluordidym : Zus. des gefällten 250.  
 Fluordidym-Fluorwasserstoff : Zus., Eig., Verh.  
 247; Nichtexistenz 250; Existenz 251.  
 Fluoren : Bild. 631, 819; Nachw. im Phenanthren  
 und Anthracen 1073; siehe Diphenylmethan.  
 Fluorennalkohol : Verh. gegen Phosphor-  
 pentoxyd und Benzol 403, und Toluol 404.  
 Fluorescein : Fluorescenz 162; Darst. im Großen,  
 Farbstoffe 561 f.; Verh. gegen Nitrosulfosäure  
 562; Bild. 789; Metallverbindungen 836;  
 als Indicator für die Alkalimetrie 1055; Anw. zur  
 Färbung von Gummiwaren 1170; Darst., Umwandl.  
 in Eosin- und -blau, Methyl- und Aethylfluorescein  
 1185 f.  
 Fluoresceincarbonat : Darst., Formel, Eig., Lös.,  
 Salze, Verh. 835 f.  
 Fluorlanthan : Zus. des gefällten 250.  
 Fluorlanthan-Fluorwasserstoff : Zus., Eig.,  
 Darst. 249; Nichtexistenz 250; Existenz 251.  
 Fluornatrium : als Kryogen, Kryhydrat 56.  
 Fluorwasserstoff : Elektricitätsleitung des  
 verdichteten 148.

Fluorwasserstoff-Fluorididym : Zus., Eig., Darst. 247; Nichtexistenz 250; Existenz 251.

Fluorwasserstoff-Fluorlanthan : Zus., Eig., Darst. 249; Nichtexistenz 250; Existenz 251.

Fluorsäure : Anw. zur Aufschliessung von Ceriten und Columbaten 262; Prüff. auf Kieselsäure 281.

Fluorespath : Fluorescens 162; Verh. 1198; Vork., Eig., Krystallf., opt. Eig. 1218; Vork. 1266; Bild. aus Gneiss 1283.

Fluorellenstein (Olivingabbro) : Vork., Anal. 1284.

Formamid : Elektrolyse und Leitung 149. Formanilid : Verh. gegen Schwefelphosphor 673 f.

Formimidamid : Nichtbild. 339.

Fragarianin : Vork., Verh. 971.

Fragaria vesca : Gerbsäure der Wurzel (Fragarianin) 971.

Fragarin : Bild., Lösl., Verh. 971.

Fingerringstein : Vork., Unters., Const. 967.

Fingerringstein : Verh. 1198.

Fingerringstein : Fluorescens 162.

Fingerringstein excelsior : Inosit 928.

Fingerringsteinlebenit : sp. G., Anal., Krystallf. 209 f.

Fingerringstein : Vork., Krystallf., Anal., Formel 207 f.

Fingerringstein : Harn 989.

Fingerringstein : Prüff. auf Citronensäure 980.

Fingerringsteinzucker : Verh. gegen Borax und Weinsäure 517 f.

Fingerringstein : Vork. von Ozon 948; Bild. von Alkohol 1015; Anal. 1163.

Fingerringstein : Unters. des Blumennectars 52.

Fingerringstein : In alkoholischer Lösung, Dispersion 168 f.; Absorptionsspectrum 77 f.; Bild. 480; Erk. im Wein 389 f., im Himbeersaft 1090; Verwerthung der Rückstände der Fabrication 1182.

Fingerringstein : Vork. von Bleivitriol 1228 f. Fingerringstein : Vergleich der daraus entstehenden Aepfelsäure mit der natürlichen 708 f.

Fingerringstein : Aethyläther : Bild., Siedep. 18.

Fingerringstein : f. Chem. u. s. w. für 1878.

Function : Massieu'sche, Berechnung 70.

Furfuramidobenzoesäure : Bild., Zus., Eig., Lösl. 615.

Furfurbutylen : Verh. gegen salpetrige Säure 329.

Furfurof : Verh. gegen Isobuttersäureanhydrid 326 f.; Verh. gegen Dimethylamin 458; Verh. gegen o-Toluyldiamin 455; Verh. gegen salz. Phenylendiamin 457; Verh. gegen Benzidin 618; Verbb. mit Diphenylamin und m-Toluyldiamin, mit m-Amidobenzoesäure, Verh. gegen Amidophenol, gegen Amidosalicylsäure 615, gegen Chloralammoniak 616; Vork. im Eisessig 621, 1185.

Futter : Fettgehalt käuflicher Kleberpräparate 962; Best. der Nitrate in Futterrüben 963; Fütterungsversuche an Pferden 986.

Gabbro : Vork., Borsäuregehalt, Zus., Verh. 22; toskanischer, Borsäuregehalt, Vork. 229; Verh. gegen kohlenstoffhaltigen Wasserdampf, Anal. 230; Vork. von Datolith 1237; siehe Olivingabbro.

Gadolinit : ultraviolette Absorptionsspectren der Erden 181 f.; Gehalt an Erbinderde, Terbinderde und Yttererde 255; Unters. der Erden 260 f.

Gadolinitmetalle : Formel und Eig. der Oxyde, des Doppelsalzes mit schwefels. Kalium 248.

Gährung : Alkoholgährung 1014 f.; der Saccharose, in Pflanzen 1016 f.; Schizomycetengährung 1017 f.; ultramikroskopische Gährungsorganismen, Reinigung der Luft von Organismen 1026; sterilen Weinmostes an freier Luft 1027; saure Gährung der Milch 1081; der Bierwürze 1157 f.; der Bitterstoffe des Hopfens 1160; Einfluss des Verlaufes derselben auf den Glycerin- und Bernsteinsäuregehalt der Weine 1161; des Rothweins, des Mostes in Cementfässern, Lüften des Mostes 1162 f.

Gährungsamylalkohol : Oxydation der entsprechenden Valeriansäure 716 f.; siehe Amylalkohol.



- Gährungsmilchsäure : Bild. 695f.; siehe Milchsäure (Gährungsmilchsäure).
- Gänse : Fütterungsversuche 987.
- Galactose : Verh. gegen Borax und Borsäure 517f.; Darst., Eig., Lösl., Reduktionsvermögen, Schmelzp., Baryumverb., Verh. 921f.; Verbb. mit Kochsalz, Reactionen 922.
- Galactosebaryt : Darst., Zus., Eig. 921.
- Galipot : Abstammung, Gwg., Eig., Zus., Anw. 983.
- Galläpfel : Const. des Gerbstoffs 818.
- Galläpfeltinctur : Verh. 969.
- Galle : Einw. auf die Bild. von Skatol 1008; Cholsäure aus Menschengalle 1004.
- Gallein : Anw. zum Färben 1186; Umwandl. in Cörolein 1187.
- Gallenfarbstoffe : Erk. im Harn 1094f.
- Gallium : Best. der sp. W., der Atomw., Schmelzw. 71, 72; Anw. zur Construction eines galvanischen Elements 185; Vork. in der Sonne 185; Atomgewicht, Legirungen mit Aluminium, Darst. aus Erzen 251f.; Krystallf., Eig., Verh. 258f.; Lösl. in Ammoniak, Oxydation durch Sauerstoff, Verh. gegen Salpetersäure 254; Legirung mit Aluminium 1107.
- Galliumoxyd : Bild. 254f.; Eig., Verh., niederes, Darst., Verh., Sulfat 255.
- Gallussäure : Lösl. in Alkohol und Aether 58; Verh. gegen pyroschwefelsaures Kalium 542; Bild. 770; Umwandl. in Digallussäure 818; Verh. gegen Eisen 819; Vork. 971.
- Gallussäure-Aethyläther : Bild. 818.
- Gallussäure-Brenskatechinmethyläther : vermuthliches Vork. 984.
- Gallussäuremonooätherschwefels. Kalium : Zus., Darst., Eig., Lösl., Verh. 542.
- Galluss. Eisen : Unters. 819.
- Galmei : von Onets, Anw. zur Darst. von Indium 284.
- Gambir : Unters. der Catechine 955.
- Gangmineralien : Verh. der die Gangmineralien zusammensetzenden Elemente in Silicatgesteinen 1281.
- Ganomolith : Anal., Vork., Eig., optische Eig. 1271.
- Garancin : färbende Substanzen 1192f.
- Garancinorange : Vork. 1193.
- Garnierit : Verarbeitung auf Nickel 1105f.; Zus. 1106; Formel, Anal., Anw. 1270.
- Gartennelke (*Dianthus Caryophyllus*) : Anal. der Asche 970.
- Gartenrose (*Rosa remontana*) : Anal. der Asche 970.
- Gas : aus einer Grube auf Valence 1292.
- Gas (Leuchtgas) : optische Grade des Lichtes von Sauerstoff und Leuchtgas auf Kalk, bei Argand-Brenner, optische Grade 68; siehe Leuchtgas.
- Gasanalyse : Gasmessapparat von Coquillion (Grisomètre) 367; Burette 1041.
- Gasbatterie von Grove : Versuche 122.
- Gase : Trocknen durch Chlorcalcium 15; aus übersättigten Lösungen 21; Vorrichtung zur Best. ihres sp. G. 20; Apparat zur Verflüchtigung, Abwägung vom Boyle'schen Gesetze bei 0° und 100° 42; Entzündung von Gemischen, Zusammendrückbarkeit eines nicht näher bezeichneten Gases, Druckdifferenzen in verdünnten Gasen in Folge von Temperaturungleichheiten 48; Warmwirkung von Wänden auf eingeschlossene Gase, Einfluß der Temperatur auf den Durchgang des Gase durch Capillarröhren 44; Diffusion von Gasen durch Flüssigkeiten 48, 49, 50; Gwg. mechanischer Arbeit durch Diffusion von Gasen 64; allgemeines Ausdehnungsgesetz 68, 69; Best. des Verhältnisses der beiden sp. W. für Gase 73; Reibungscoefficienten 75; Verbrennungspunkt 115; Elektrizitätsregung beim Contact mit festen Körpern 188f.; Einfluß auf die Impulsion elektrolytischer Flüssigkeiten, Verh. der Elektrizität in verdünnten 155f.; Brechungsindex gegen Luft 165f.; Spectralbilder 169; Spectren der gemischten 172f.; Spectren 174f.; Vork. in Hölzern 941f.; Austausch der Pflanzen 944; Burette für Gasanalysen, U-förmiges Rohr zum Trocknen 1096; Absorptionsapparat 1097.
- Gasgemische : Vermeidung von Explosionen bei der Vereinigung der Bestandtheile explosiver Gasgemische 22.
- Gaskalk : Gwg. des Cyans 1123.
- Gaslampen, siehe Apparate.
- Gasmessapparat, siehe Apparate.
- Gasreibung : Einfluß der Erwärmung 44.

- lautheriöl : Unters. der Salicylsäure 758.  
 Leuchtlampen : Beschreibung 1096.  
 Leuchtbarometer : signalisirendes und selbstregistrirendes, Beschreibung 1095.  
 Leüfäse : Einfluß der Form auf den Verbrennungspunkt von Gasen 115.  
 Leüfäswände : Wärmeeinwirkung auf eingeschlossene Gase 44.  
 Leüfrieren : von Salpetersäuremonohydrat, Chloroform und Chloral durch ein Gemisch von Aether und fester Kohlensäure 35.  
 Leüfrierpunkt : Erniedrigung des Gefrierpunktes einprocentiger Salzlösungen 55.  
 Leührn : Gehalt an Harnstoff 994.  
 Leührncholesterin, siehe Cholesterin.  
 Leüfsler'sche Röhren : Spectren der Entladung 175.  
 Leülatine : optische Eig. von Blättchen 168; Umwandl. in Leimpepton 983f.; Anw. 1117, 1144, 1146.  
 Leübbbeeren : Identität des aus dem Glycosid abspaltbaren Zuckers mit Isodulcit 529f.  
 Leüblers, siehe Krennerit.  
 Leühlhols : Darst. des Morins und Cotinins 1194.  
 Leübtichalisarin : Darst. 1189f.  
 Leüsemmin : Verb. bei der Prüf. auf Alkaloid, Untersch. von Strychnin und Brucin 1088.  
 Leümfseconserven : Färbung mit Chlorophyll 1194.  
 Leüologie : chemische, Verhältnisse der Atmosphäre zu den geologischen Vorgängen 1280f.; kosmischer Bezug von Bestandth., interplanetare Atmosphäre, Einheit der die geologischen Erscheinungen herbeiführenden Kräfte, Spalten und Verwerfungen, Wärmeentwicklung in Gesteinen, Vork. der die Gangmineralien zusammensetzenden Elemente in den Mineralien der Silicatgesteine, Gesteinsumbildungen 1281f.; mechanische Gesteinsanalyse 1282.  
 Leüoben : von Häuten 1176.  
 Leüobensäure : als Kryogen, Kryohydrat 56; natürliche, Verb., Const. 817f.; Verb. 962; Vork., Best. 964, 972f.; Best. nach Gerland 1080f.; Best. im Wein 1088f.; Entfernung aus der Pflansenfaser 1174; Best. 1176.  
 Gerbsäure, aus der Wurzel von *Fragaria vesca*, siehe *Fragarianin*.  
 Gerbs. Chinin, siehe Chinintannat.  
 Gerbs. Eisen : Unters. 819.  
 Gerbstoff : der Galläpfel 818; Vork., Best. 966; der Weiden 969; des Hopfens 1160; des Weins 1161; Best., des Thees 1168; siehe Oenotannin.  
 Gerste : Unters. 947; diastatisches Ferment, Zus. des Eiweißes 1036; geeignetste Verbindungsform des Stickstoffs für die Gerste 1148; Keimung 1157.  
 Geschwindigkeit : der Diffusion von Gasen durch Flüssigkeiten 48, 49, 50.  
 Gesetze : periodisches für die Elemente 8; der chemischen Vorgänge 16; Sterengesetz 26; Boyle'sches, Abweichung einiger Gase bei 0° und 100° 42; Avogadro'sches, Allgemeingültigkeit 118.  
 Gesteine : Wärmeleitungsfähigkeit Unters. 77; Wärmeentwicklung in Gesteinen, Verb. der die Gangmineralien zusammensetzenden Elemente in den Silicatgesteinen, Umbildungen 1281f.; mechanische Anal., Anal. des Gneißes 1282 f.; Verwitterung des Gneißes 1288; Diabas-Diorit, mikroskopische Unters. von Diabasporphyr, Olivengabbro, metamorphischen und eruptiven Gesteinen aus dem Silur, Trachyt, Forellenstein, Variolit, Eklogit 1284f.; einer Felswand bei Libschitz 1285f.; Quarztrachyt, Trachyt, perlsteinähnliche Modificationen, Bimsteinsand 1286; Producte des *Vulcanus Monte Ferru*, Andesit 1287f.; Basalt und Dolerit 1288f.; Angitandesit, Auswürflinge im Basalttuff, unökliche Bestandth. von Dolomiten und Kalksteinen 1289f.; fränkische Liasgesteine 1291; Gypslager 1292f.; magnetische Kügelchen kosmischen Ursprunges in Sedimentgesteinen 1314.  
 Getreide : Gewg. von Glucose aus Getreide 1148.  
 Getreidemaische : Behandlung 1154.  
 Getreideschrot : Behandlung 1154.  
 Getreidesärke : Scheid. vom Kleber 1154f.  
 Gewebe : Kohlensäure 995f.; Bleichung baumwollener 1188.

- Gewicht, spezifisches : Ermittlung bei festen Körpern, von Mineralien 24, 25; organischer Verbindungen 26; der Gemische von Wasser mit Schwefelsäure, Alkohol und Essigsäure, des arctischen Seewassers und Eises 27; Vorrichtung zur Best. des sp. G. der Gase 80; der Dämpfe der Chloride von Thallium und Blei 88; abnorme Dampfdichte von Essigsäure, Untersalpetersäure und Schwefel bei niedrigem Druck 84; von Gesteinen und Hölzern 77, 78.
- Glas : optisches, von Chance, spezifisches Inductionsvermögen, Fensterglas, spezifisches Inductionsvermögen 147; Fluorescenz des Uranglases, des farblosen Glases 162; Kobaltglas, Spectrum 179; Einw. auf Wasserstoffhyperoxyd 200; Anw. von kiesel säure-reichem zu Urgewichten 1095; Entglasung 1261.
- Glasspiegel, siehe Spiegel.
- Glaswolle : zum Filtriren 1096.
- Glaubersals : siehe schwefels. Natrium.
- Gleichgewicht : ungleichartiger Substanzen 28; der Wärme, siehe Wärme, Gleichgewicht.
- Glimmer : optische Constanten 167; Vork. von Strontium und Baryum 1199; Mineralien der Glimmergruppe 1245 f.; Vork. von Kupfer im Glimmer des Basalts von Laach, Zinn im Lithiumglimmer 1281.
- Glimmerpikrophyt : Begriff, Vork., Anal. 1285 f.
- Globulin : Vork. in der Milz 995.
- Globuline : pflanzliche, Vork., Trennung 982.
- Glucose : halbgewässerte, Bild. 918; Bild., Wirk., Verh. 920 f.; Verh., Rotation, Reductionsvermögen, Bild. 924 f.; Zers. 929; Vork. 971; Bild. 975; Vork., Best. 977; Einfluss auf den Uebergang von krystallisirbarem Zucker in Glucose 1147; Gewg. aus Getreide 1148; Natur der Glucosen in den Colonialzuckern und Melassen 1152; Vork. in der Bierwürze 1157; glucoseartige Substanz aus der indigobildenden Substanz in Polygonum tinctorium 1193; siehe auch Traubenzucker.
- $\alpha$ -Glucose : Darst. 918.
- $\beta$ -Glucose : Verh., Darst. 918.
- Glucoseanhydrid : Bild., Verh. 918.
- Glucosebaryt : Zua. 921.
- Glucosen : Schmelzp. 917 f.; Verh. 919, 920; Best. u. Vork. 975.
- Glutarsäure (normale Pyroweinsäure) Synthese, Schmelzp., Eig. 720.
- Glutencasein : Vork. eines ähnlichen Körpers in der Hefe 1027.
- Glutin : Formel 937.
- Glycerin : Einfluss auf die Farbe einiger Salze 57; Oxydation durch übermangans. Kalium 275; Verh. gegen Bor- und Borsäure 517 f.; Verh. gegen Borax und Natriumdicarbonat gegen Kalihydrat 524, gegen salz. Anilin, gegen Salzsäure 525; Anw. 967; Gährung 1019 f.; Vork. 1020, 1021; Anw. 1056; Nachw. 1074 f.; Vork. 1077; Nachw. im Wein 1090; Best. im Bier 1159 f.; Vork. im Wein 1161; Darst. 1169.
- Glycerinbarometer : Beschreibung 1066.
- Glycerin-gährung : Producte 1017.
- Glycerinsäure : Identität der Dichte propionsäure mit derjenigen aus Di-chlorhydrin 693.
- Glycerinsäureanhydrid : Darst., Eig. Lösl., Verh. 701.
- Glycerins. Calcium : Verh. bei der Pflanzung 1024.
- Glycerin-Schwefelsäure : Darst. 1169.
- Glycerinum croci : Anw. 967.
- Glycin : Darst. 937.
- Glycocoll : Verh. gegen Kupferoxyd Ammoniak 327; Verh. in wässriger Lösung gegen Guanidincarbonat, Bild. und Eig. eines Doppelsalzes mit kohlen. Guanidin 347; Bild. 364; Verh. gegen Aldehyde 615; Bild. 685; siehe Amidoessigsäure.
- Glycocyclamin : Darst., Eig. 347.
- Glycogen : im Blut 985 f.; Verh. 986; Verh. gegen Fermente, nach verschiedener Nahrung 994.
- Glycol : Darst. 371, 522.
- Glycoläthylamin : Darst. 686.
- Glycolamid : Darst., Verh. 686.
- Glycole : Bild. 409; Verh. gegen verdünnte Schwefelsäure 522.
- Glycolid : Darst., Eig., Lösl., Schmelzp., Verh. 686 f.
- Glycolphenylamin : Darst., Eig., Schmelzp., Krystallf., 686; Lösl. 686.

- Glycolsäure** : relative Affinität, Entstehung von Kali, Natron und Ammoniak aus ihren glycols. Salzen durch Ameisensäure 29; Bild. 686; Verh. gegen Chloral 688; Bild. 729; Darst. 730; Darst., Bild. 1023; Verh. 1024.
- Glycolsäure-Aethyläther** : Darst., Siedep., Lösl. 687.
- Glycolsäurechloralid** (Glycolsäure-Trichloräthylidenäther) : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 688.
- Glycolsäure-Trichloräthylidenäther**, siehe Glycolsäurechloralid.
- Glycols. Calcium** : Verh. 1018; Verh. bei der Fäulnis 1023.
- Glycolschwefelsäurechlorid** : Darst., Eig., Lösl., Verb. 522.
- Glyconitril** : Nichtbild. 686.
- Glycoprotein** : Bild. 938.
- Glycosamin** : Darst. 929f.; Salze 930.
- Glucose**, siehe Glucose.
- Glucoseanhydrid** : Verh., Bild. 918.
- Glycosid** : der Gelbbeeren, Identität des abspaltbaren Zuckers mit Isodulcit 529f.; aus *Rhamnus infectiorius*, Darst., Unters. 926; der Lupinenkeimlinge 930f.; von *Ilex paraguayensis* 963; aus *Urechitis suberecta* 974f.; aus *Thevetia yecali* 975; aus *Tenacrium fruticosum* 977.
- Glycoside** : Elektrolyse 152.
- Glycyrrhizin** : Vork., Verh. 930.
- Glyoxal** : Bild. von Glyoxylsäure bei der Darst. 354; Verh. gegen Anilin, gegen m-Toluyldiamin, gegen Benzidin 613; Traubensäure aus Glyoxal, Blausäure und Salzsäure 713; Verh. bei der Fäulnis 1023.
- Glyoxylsäure** : Bild. 354; Verh. 687, gegen Anilin 691; Darst. 702; vermuthliche Bild. 919.
- Glyoxyls. Calcium** : Verh. bei der Fäulnis 1023.
- Kneifs** : sp. G., Wärmeleitung 77; Gehalt an Strontium und Baryum 1192; Anal. 1282f.; Verwitterung 1283.
- Mesocopin** : Vork., Darst., Eig., Verh., Salze 873.
- Measpulver** : Unters. 668.
- Mold** : Einw. erhitzter Platten auf Flüssigkeiten 135, 136; Legierungen mit Arsen 231; Darst. des krystallisirten 308; Goldprobe 1069; Eig. von Legierungen 1112; wässeriger Ursprung 1201.
- Goldsmalgam** : Impulsion elektrolytischer Flüssigkeiten im Contact damit 156; Darst. des krystallisirten, Verh., Zus. 308f.
- Goldarsenitr** : Darst., Eig., Verh. 231.
- Goldcyanwasserstoff** : Darst., Eig. 334.
- Golddoppelcyanide** : Unters. 332.
- Gold-Kupferlegierungen** : Zus., sp. G. 304.
- Goldoxyd** : Verh. gegen Chlor 103.
- Granat** : Krystallf., Beimengungen 1239; Chromgranat 1240.
- Granatapfelbaum** : neues Alkaloid aus der Rinde 898f.
- Granit** : sp. G., Wärmeleitung, sähsischer, albithaltiger, sp. G., Wärmeleitung 77; Gehalt an Strontium und Baryum 1199; Vork. von Manganphosphaten 1230f.; mechanische Anal. 1282.
- Grasfresser** : Best. des phosphors. Natriums im Blutserum 998.
- Gravitation** : Natur 23.
- Greenovit** : Vork., Eig., Krystallf., Anal. 1272; sp. G. 1273.
- Grisoumètre**, siehe Apparate.
- Grossular** : Vork. 1239; Eig., Anal., Formel 1240.
- Grubengas** : schlagende Wetter in Kohlengruben 1168.
- Grünlandsmoore** : Darst. von schwefels. Ammonium 1126.
- Grünöle** : Anw. zur Darst. des Anthracons 1188.
- Guajacol** : Verh. gegen Phosphorpentachlorid 558; vermuthliche Bild. 984.
- Guajakinctur** : Fluorescenz 162; als Reagens auf Kupfer 1065f.
- Guanajuatit** : Zus. 1201.
- Guanidin** : Verh. gegen Aldehyde 614.
- Guanidinaeton** : Verh. gegen Brom 349.
- Guanidinbromhydrat** : Bild., Eig., Krystallf., Verh. 348.
- Guanidinbromhydratdibromid** : Darst., Eig., Zus., Verh. 348.
- Guanidinbromid**, siehe Monobromguanidin.
- Guanidinchlorhydrat** : Bild. 349.
- Guanidinchlorid**, siehe Monochlorguanidin.
- Guanidiniodhydratdijodid** : Darst., Zus., Eig., Verh. 349.
- Guanidinkohlensäureäther** : Darst., Umwandl. in Guanolin 350.

- Guanidinmonokohlensäureäther : Darst., Zus. 850.  
 Guanidinsalze : Verh. gegen die Halogene 848 f.  
 Guanin : Vork. 1030.  
 Guanolin : Darst., Const. 850.  
 Guarana : Best. des Caffeins 871 f.  
 Guernseyblau : Spectrum 180.  
 Gummi : optische Eig. 168; Verh. 922; Vork. 971; Best. 976.  
 Gummi arabicum : Verh. 1077.  
 Gummiharz : Vork., Best. 976.  
 Gummiharze : Reactionen 988.  
 Gummiwaaren : Färbung 1169 f.  
 Gurhofian : Verh. gegen Citronensäure 1198.  
 Gufseisen : Vermehrung des Siliciumgehaltes beim Stehen von geschmolzenem Gufseisen an der Luft 1108; Hartgufs, schmiedbarer Gufs 1105; siehe Roheisen; siehe Eisen.  
 Gufsnickel : Anal. 1106.  
 Guttapercha : Verh. gegen Zink und Kupfer 188; elektrische Leitung 144; spezifisches Inductionsvermögen 147.  
 Gyps : Wärmeleitungsfiguren 6; Verh. beim Reiben 129; optische Constanten 166 f.; Vork. von Ammoniumsalzen 218 f.; Einfluß auf den Boden 1142; Nachw. im Mehl 1156; Verh. gegen Citronensäure 1198; Absatz aus Meerwasser 1292 f.; Gypslager früherer Formationen 1298.  
 Gypsabgüsse : Darst. abwaschbarer 1128.  
 Haare : Abscheid. aus Pflanzenfaser 1175.  
 Hämatin : Bild. 998 f.  
 Hämatit : Reduction 1099.  
 Hämatoxylin : Spectrum 178; als Indicator für die Alkalimetrie 1056.  
 Häm in : Darst. aus Blutflecken 1098.  
 Hämochromogen : Bild. 998; Eisen 999.  
 Hämoeyanin : Bild., Vork., Bedeutung, Eig., Reactionen, Kupfergehalt, Verh. 1000 f.  
 Hämoglobin : Bild., Verh. 941; Bild. 998; Nichtbild., Eisen 999.  
 Häute : Gerben 1176.  
 Hafer : Unters. 947.  
 Halbopal : Anal. 1211 f.  
 Halloysit : Vork., Anal., physikalische Eig. 1269.  
 Halogenderivate der Fettreihe (Alkoholradicale) : elektrische Leitung 149; Verh. gegen freien Sauerstoff 406; Oxydationsgesetz 426.  
 Halogene : Spectren 174.  
 Haloïdsalze : natürlich vorkommende 1218 f.  
 Halophyten : Natrongehalt 949.  
 Hamoirproceß : Beschreibung 1099 f.  
 Hanfsamen : Vork. von Hemialbumosen 932.  
 Harmotom : Isomorphie mit Phillipsit 1257; Anal. 1258 f.  
 Harn : nach Fütterung mit o-Nitrotoluol 988; Phenolanscheidung 991; Vork. von Allantoïn, von oxala. Calcium, Nachw. von Indican, Vork. von Rhodanverbb., von o-, p- und m-Kresolsäure im Pferdeharn 1001; Uebertritt von Hypophosphiten und Pyrophosphaten 1009 f., von Eisen 1010; Uebertritt der Salicylsäure 1011, von Eiweißkörpern 1011 f.; Beschaffenheit nach Injectionen von Eiweißlösungen 1012; Bild. von Alkohol aus normalem 1016; Nachw. des Traubenzuckers 1076; Best. des Zuckers 1077; Erk. von Quecksilber 1090 f.; Prüf. auf Carbonsäure, Best. des Chloroforms, Vork. von Zucker nach Chloroformeinnahme 1098; Nachw. von Albumin, von Gallenfarbstoffen, Best. des Indicans, Nachw. des Kreatins 1094; siehe Urin.  
 Harnferment : Vork. in der Luft 1036.  
 Harnsäure : Verh. gegen Kupferoxyd-Ammoniak 327; Formel 360 f.; Const. der Derivate 361; Const. 364; Bild. aus Ammoniak 993; Verh. 1077, 1094.  
 Harnsäuregruppe : Verh. amidartiger Körper der Harnsäuregruppe gegen Aldehyde 615.  
 Harns. Blei : Verh. gegen Jodmethyl 864.  
 Harnstoff : salpetersaurer, als Kryogen, Kryohydrat 56; Verh. gegen unterbromige Alkalien 219, gegen Bromacetone 334 f., gegen unterchlorige Säure, gegen Blausäure und Schwefelsäure 352, gegen Trichlormethyläther 358; Einw. auf Tolylyglyocoll 357 f.; Verh. gegen Malonsäure und Phosphorylchlorid 361, gegen Monochlor

- o-dinitrobenzol 484, gegen Bensidin 614, gegen Butylchloraldehydhydrat 618; Bild. 774; Bild. aus Salmiak im tierischen Organismus 992; Menge in verschiedenen Organen 994 f.; Best. nach Häfner 1079.
- larnsucker : Best. 1077.
- lartgummi : Verh. beim Reiben 129.
- lartfuß : Beschreibung 1105.
- lars : Hüttenprocesses am Unterhars 1098.
- larze : aus Resorcinäthyläther und Diäthylidioxybenzoesäure 768; von *Ilex paraguayensis* 968; des Hopfens 964; Best. im Rhabarber 966, im Add-Add 973; Vork. 971; Vork., Best. 975 f.; Reactionen, der Coniferen 988; Erk. im Bienenwachs 1087.
- arsöl : Verh. gegen Schwefel, gegen Phosphorpentachlorid 868.
- stobettin : Vork., Bild., Zus., optische Eig. 1277.
- asmannit : Verh. gegen Citronensäure 1198; sinkhaltiger, siehe Hetairit.
- asyn : Krystallsystem, Formel 1248.
- adenbergit : Anal. 1250 f.
- aderasäure : Vork., Darst., Zus., Verh. 960.
- afe : Bedeutung für die Gährung 1014 f.; Bild., Verh. 1016; Uebertragung von Keimen durch Insecten, Zus. der Hefe 1037 f.; Darst. von Hefecellulose 1029 f.; Eig., Verh. 1080; Verh. des alkoholischen Auszuges gegen Milchsäureferment 1082; Gewg. 1154; Darst. von Schlempehefe 1156; Wachsen der Unterhefe des *Saccharomyces cerevisiae*, Bierhefe 1157; Zus. 1158; Gewg. von Preßhefe 1159.
- idelbeeren : Erk. des Farbstoffs im Wein 1089.
- hochromie : Vorschlag 307.
- mialbumose : Vork. 982.
- micollin : Darst. 936; Reactionen, Verh. 987.
- ptabromanthracen : Darst., Lösl., Schmelzp., Eig., Verh. 426.
- ptabromphenanthren : Darst., Schmelzpunkt 428.
- stachloranthracen : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 425.
- stonsäure (acide oxyheptique) : Bild., Zus. 729; Darst., Eig., Schmelzp., Verh., Derivate 781.
- Heptylalkohol : Darst., Siedep., Eig., Erstp., Chlorür, Jodür, Heptylen, Oxydationsproducte, Const. 527.
- Heptylchlorür : Siedep. 527.
- Heptylen : Siedep., Bromverbindung 527.
- Heptylenbromid : Eig. 527.
- Heptyljodür : Verh., Siedep. 527.
- Heracleum sphondylium : Verh. des Octylalkohols gegen wasserfreie Oxalsäure 517.
- Herbivoren, siehe Graßfresser.
- Herz : Charkot'sche Krystalle im Kalbshersen 1004.
- Hessit : Vork., Zus. 1208; siehe Tellursilberglanz.
- Hetairit : Vork., Eig., Anal., Formel 1217.
- Heulandit : Krystallf. 1256.
- Hexäthylbenzol : Darst., Krystallf., Schmelzp., Siedep. 406.
- Hexabromaceton : Verh. gegen Harnstoff 834 f., gegen Biuret, Darst., 836.
- Hexabromäthan : Bild. 869.
- Hexabromäthylmethylketon : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Verh., Lösl., sp. G. 418.
- Hexabromanthracen : Darst. 425 f., Lösl., Schmelzp., Eig., Verh. 426.
- Hexabrombenzol : Bild. 881, 884.
- Hexabrombutylen : Darst., Schmelzp. 869.
- Hexabromessigäther : Darst., Siedep. 677.
- Hexabromhexan : Darst., Schmelzp., Lösl. 370.
- Hexabromidrialin : Darst. 651.
- Hexabromisobutan : Darst., Verh. gegen Brom 369.
- Hexabromphenanthren : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 428.
- Hexachloranthracen : Darst., Eig., Schmelzp., Verh., Lösl. 424; Darst. 425.
- Hexachlorbenzol : Bild. 845.
- Hexachlorkohlenstoff : Siedep., Schmelzp. 415.
- Hexachlorphenanthren : Darst., Schmelzp., Lösl. 422.
- Hexajoddipicolin-Methyljodid : Darst. 440.
- Hexamethoxydiphenyl : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Bromderivat, Chlorderivat 598.
- Hexamethylbenzol : Darst. 888 f.; Bild., Schmelzp., Siedep. 518.

- Hexamethylenamin : Bild., Eig., Platin-doppelsalz 437.
- Hexanitrodiphenylamin : Darst. 459.
- Hexanitrotetramethylamidotriphenylmethan : Eig., Schmelzp. 453.
- Hexaoxydiphenyltetraäthyläther, siehe Hydroäthylcediret.
- Hexoylen : Darst., Eig., Siedep., Oxydation, sp. G., Verh. 879.
- Hexoylendibromür : Darst. 379.
- Hexoylentetrabromür : Nichtbild. 379.
- Hexylalkohol : Darst., Siedep., Erstp., Chlorür, Jodür, Const. 226.
- Hexylbromide (höhere) : Bild. 369 f.; Eig., Darst. 870.
- Hexylchlorür : Darst., Siedep., Erstp. 526.
- Hexylen : vom Siedep. 78° und sp. G. 0,712, Darst. aus Dimethylisopropylcarbinol, Verbb. mit Brom und Halogenwasserstoffen, Oxydation 376; aus Dimethylisopropylcarbinol, Const., Verh. 377; von Tschairowsky, Polymerisation 378; aus Dimethylpropylcarbinol (Dimethyläthyläthylen), Polymerisation, Darst., Eig., Oxydation 378; Siedep., Bromverbindung 526; Bild. 649.
- $\beta$ -Hexylen (aus Mannit) : Oxydation durch Chromsäure, Verh. gegen Schwefelsäure, Const. 377.
- Hexylenbromür (aus Dimethylisopropylcarbinol) : Zus., Eig., Schmelzp., Umwandl. in das Pinakon aus Aceton 377; Zus., Verh. gegen Wasser und Bleioxyd 409; Oxydationsproducte, Verh. gegen verdünnte Schwefelsäure 416; Eig., Schmelzp. 526; Umwandl. in das Glycol 527; siehe Monobromhexylen.
- Hexylenchlorhydrat (aus Dimethylisopropylcarbinol) : Zus., Eig., Siedep., Erstp. 376.
- Hexylenderivate (aus Mannit) : Verh. bei der Oxydation und gegen verdünnte Schwefelsäure 416.
- Hexylene : Polymerisation 378.
- Hexylenglycol : Bild. 416; Darst., Siedep., Oxydationsproducte 527; (Tetramethyläthylenglycol), Darst. 536.
- Hexylenjodhydrat (aus Dimethylisopropylcarbinol) : Zus., Eig., Oxydation 377.
- Hexyljodür : Verh. gegen Brom 369; Siedep., Erstp. 526.
- $\beta$ -Hexyljodür : Oxydationsproducte, Verh. gegen verdünnte Schwefelsäure 416.
- Hexylmethylecarbinol : Esterbild. 514.
- Himbeersaft : Prüf. auf Fuchsin 1090.
- Hipparaffin : Formel, Verh., Darst. 775 f.; Const. 776.
- Hippursäure : Darst. und Eig. einer Homologen 740; Löl., Schmelzp., Oxydation, Verh. 775; Bild. 992; Abscheid. aus Geweben 1087.
- Hippursäure-Amyläther : Darst., Eig., Schmelzp., Erstp. 775.
- Hirse : Anal. 961.
- Hochfenschlacken : blasser Färbung 1128 f.
- Hoden : vom Stier, Charkot'sche Krystalle 1004.
- Hofmann-Violett, siehe Violett, Hofmanns, siehe Methylviolett.
- Hollunderbeeren : Erk. des Farbstoffes im Wein 1089.
- Holz : Vereinigung von Pappelholzmehl durch Druck 63; Wärmeleitfähigkeit von Hölzern 77; Eichenholz, sp. G. und Wärmeleitung 78; Aborn, Eichen-, Buchsbaumholz, sp. G. und Wärmeleitung 77, 78; Wasserabsorptionsvermögen von Hölzern 940; Untere der eingeschlossenen Luft 941 f.; des Catechins aus Holz 954; Impregnieren von Hölzern 1174.
- Holzsäure. Natrium : Untere der Mutterlaugen 674.
- Holzgeist, siehe Methylalkohol.
- Holzkohle : Verh. gegen eine überättigte Natriumsulfatlösung 57; glühende, Verh. gegen Wasserdampf 226; Einw. auf Wasserdampf 1167.
- Holzöl : schwere Theeröle der schwedischen Holzölfabriken 1173 f.
- Holzöle : Untere. 675.
- Holzstoff : Nachw. durch Phloroglucin 1086.
- Holstheer : Gewg., Eig., Zus., Anw. 983; niedrig siedende Kohlenwasserstoffe 1170.
- Homobrenkatechin : Formel 766; (Dioxyphenylpropylen), Zus., wahrnehmbare Bild. 767.
- Homocinchonidin : mikroskopische Untere. 875; Reindarst., Eig., Schmelzp., Zus., Verh. 878 f.; Identität mit Cinchonidin 888; Vork., Sulfat 890.

omocinchonin : Nichtverk. 984.  
 omooxybenzaldehyde : Darst., Verh. 578; Schmelzp., Siedep., Verh., Salze 574 f.  
 omo-p-oxybenzoesäure : Zus., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh., Salze 576.  
 Homo-p-oxybenzoesäure : Darst., Lösl., Eig., Zus., Schmelzp. 575; Lösl., Verh., Salze 576; Darst., Identität mit Oxytoluylsäure aus  $\alpha$ -m-Xylol-sulfosäure 552.  
 Homoprotocatechusäure : Formel, Schmelzp. 765; Verh. 802.  
 Homosalicylaldehyd : Eig., Verh. 522 f.  
 omosalicylaldehyde : Verh., Darst. 573 f.; Schmelzp., Siedep., Lösl., Verh., Eig., Salze 574.  
 omosalicylige Säure : Bild. 623.  
 Homosalicylsäure ( $\gamma$ -Kresotinsäure) : Darst., Zus., Schmelzp., Lösl., Eig., Verh. 575 f.; Salze 576; siehe  $\gamma$ -Kresotinsäure.  
 Lomosalicylsäure ( $\beta$ -Kresotinsäure) : Zonat., Schmelzp., Eig., Lösl., Verh. 75 f.; Darst., Salze 576; vermuthliche Identität mit Oxytoluylsäure aus  $\beta$ -Xylolsulfamid 553.  
 Lomosalicylsäure ( $\alpha$ -Kresotinsäure) : Zus., Schmelzp., Eig., Lösl., Verh. 75 f.; Salze 576.  
 omosaligenin : Bild., Eig., Krytallf., Lösl., Schmelzp., Verh. 22 f.  
 omovanillinsäure : Formel, Schmelzp. 55; Umwandl. in  $\alpha$ -Homoveratrin-säure 788.  
 omoveratrin-säure : Formel, Schmelzp. 55; Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Sal., Verh. 788.  
 og : Bild. 952.  
 ogmacker : Schmelzp. 917; Eig. 918.  
 fen : Vork. von Phlobaphen 964;  
 standth., Aufbewahren, Bitterstoffe  
 r Zapfen, Hopfenharz, wilder 1160.  
 fengerbesäure : Eig., Lösl., Verh. 160.  
 fenharz : Unters. 1160.  
 fenöl : Eig., Unters., Abscheid. 60.  
 : : Zers. 984; siehe Thonstein.  
 ablende : Verh. 1198; Anal. 1249;  
 rk. von Kupfer und Kobalt 1281.  
 fels, siehe Thonstein.

Hornstein : Umwandl. in Tripoli, Verh. 1214.  
 Hornthonstein, siehe Thonstein.  
 Hühner : Phenolschwefelsäure im Harn 989.  
 Hühnerlei : Verh. während der Bebrüt-ung 986.  
 Hühnerleiweiß : Unters., Gerinnung im Vacuum 982 f.; Abscheidung des Eiweißes 983; Fäulniß 1030.  
 Hüttenprocesse : am Unterharz 1098.  
 Hyalit : Vork. 1211.  
 Hyalotekit : Begriff, Eig., Vork., Anal. 1272.  
 Hydranzotin : Bild., Zus. 859.  
 Hydrate : der Wasserstoffsäuren, Bil-dungswärme 94.  
 Hydrazine : Verh. bei der Oxydation 498.  
 Hydrazinverbindungen : Unters. 490 f.  
 o-Hydrazobenzoesäure : vermuthliche Bild. 508.  
 Hydrazobenzol : Verh. gegen Salzsäure 475.  
 Hydrazobenzolmonosulfosäure : Darst., Zus., Eig., Salze 497.  
 Hydrazobenzolmonosulfosäure-Chlorid : Zus., Eig., Schmelzp. 497.  
 Hydrazobenzolsulfosäure : Darst., Const. 496; Eig., Zus., Lösl., Verh., Salze 497.  
 m-Hydrazobenzolsulfosäure : Bild. 498.  
 o-Hydrazophenetol : Darst. 508; Lösl., Eig., Schmelzp., Verh. 504.  
 Hydrazotoluidin : Bild., Const., Eig., Krytallf., Schmelzp., Lösl., Verh. 507.  
 m-Hydrazotoluol : Darst., Eig., Zus., Verh. 505.  
 Hydrazotoluolsulfosäure : Darst., Eig., Lösl., Salze 508.  
 Hydroacrylsäure : Darst. aus Aethylen-cyanhydrin, Identität mit Hydroacryl-säure aus  $\beta$ -Jodpropionsäure, Verh., Zinkcalciumdoppelsalz, Bild. 696 f.  
 Hydroäthylcedrhet (Hexaoxydiphenyl-äthyläther) : Darst., Zus., Schmelzp., Verh., Lösl. 569.  
 Hydrobenzoesäure : Unters. 585.  
 Hydrocerussit : Vork. 1222.  
 Hydrochinon : Bild. 528; Darst., Nitro-derivate 568 f.; Darst. 651.  
 Hydrochinonmonometherschwefels. Ka-lium : Krytallf. 541.  
 Hydrochinonphtalein : Darst. 566; Eig., Const., Schmelzp. 567.



- Hydrochinonphtalidin** : Darst., Eig. 567.  
**Hydrochinonphtalin** : Zus., Darst., Eig., Löst., Verh. 567.  
**Hydrochinononin** : Darst., Vork. 888; (amorphes) Darst. 886 f.; Eig. 887; siehe Cinchotin.  
**Hydrocinnamein**, siehe Hydrosimmtsäurebensyläther.  
**Hydrocubulignonkalium** : Darst., Zus., Eig., Verh., Umwandl. in Hexamethoxyldiphenyl 598.  
**Hydrocyanpararosanilin** : Darst., Löst., Eig. 480.  
**Hydrocyanrosolsäure** : Darst. 481.  
**Hydrodimethylkaffeesäure** : Formel, Eig., Verh. 765; Salse 801.  
**Hydroferulasäure** : Eig., Zus. 765; Darst., Eig., Zus., Salse 799 f.  
**Hydrohämatit** : Vork., Anal. 1218.  
**Hydroisofeulasäure** : Darst., Eig., Zus. 765, 800; Salse 800 f.  
**Hydrokaffeesäure** : Zus. 765.  
**Hydrooxycamphocarbonsäure** : Darst., Eig., Verh., Salse 644.  
**Hydrooxycamphoronsäure** : Darst., Eig., Salse, Umwandl. in eine der Oxycamphoronsäure isomere Säure 641.  
**Hydroxyvaleriansäure** : Bild., Unters. 717.  
**Hydroxyvalerians. Baryum** : Bild. 717.  
**Hydrophan** : künstliche Darst. 227.  
**Hydrophthalid** : Eig., Darst., Formel 624.  
**Hydropyroxanthin** : vermuthliche Bild. 865.  
**Hydrosantonid** : Zus., Darst., Schmelzp. 827; Verh., Krystallf., optische Eig. 828.  
**Hydrosantonsäure** : Bild. 827 f.  
**Hydroschweflige Säure** : Nachw. der Bild. 206; Verh. gegen Anthrachinon 1079.  
**Hydrotoluchinon** : Diacetylderivat 576; Derivate 577.  
**Hydroxansäure** : Darst., Zus., Eig., Verh., Salse, Oxydation durch Brom und Wasser 868.  
**Hydroxylamin** : Bild. 648, 692.  
**Hydrosimmtsäure** : Nichtbild. 741.  
**Hydrosimmtsäurebensyläther** (Hydrocinnamein) : Darst. 740; Eig., Siedep., sp. G., Verh. 741.  
**Hydrophilit** : Anal. einer verwandten Substanz 1268 f.  
**Hyocyanin** : Darst., Schmelzp., Eig. 918.  
**Hyperthen** : Anal., optische Unters. 1249.  
**Hypophosphite**, siehe die untergephorigen Salze.  
**Hypovanadinoxid** (Vanadinitoxid) : Darst. 299.  
**Hypoanthin** : Darst. aus Blausäure 365 f.; Bild. bei der Färbung 399; Vork., Entstehung, Verh. 928; Darst. 994.  
**Ibotin** : Vork., Darst., Eig., Löst. 882.  
**Idrialin** : Formel, Siedep., Verh. 688; Oxydation 651.  
**Idryl** : Unters. 899.  
**Igasurin** : vermuthliches Vork. 918.  
**Ilex paraguayensis** : Anal. der Blätter 968.  
**Imidechloride** : Darst., Eig., Schmelzp. 752.  
**Imidopropionitril** : Krystallf. 342.  
**Imidothioäther** : Darst. einer vermuthlich analog constituirten Verh., Darst. 828.  
**Impulsionserscheinungen** : elektrischer Flüssigkeiten in Contact mit Quecksilberoberflächen 154, 155.  
**Indican** : Bild., Nichtvork. 999; Darst. 1001; Best. im Harn 1094; Darst. mit der indigobildenden Substanz 1198 f.  
**Polygonum tinctorium** 1198 f.  
**Indicator** : neuer für die Alkalimetrie 554, 1055; chroma. Kalium als Indicator bei der Titirung der Alkalien 1071.  
**Indigblau**, siehe Indigo.  
**Indigkuppen** : Gährung 1021.  
**Indigo** : Absorptionsspectrum 1021; Reduction 193; Synthese, Formel, Const. 512; Best. des Farbstoffes 1074; Erk. im Wollfärbew. 1074; Anw. zum Bleichen der Tücher 1175; indigobildende Substanz 1198 f.; Polygonum tinctorium 1198 f.; Orchideen 1194.  
**Indigoschwefelsäure** : Spectrum 1021.  
**Indigoschwefels. Kalium** : als Indicator für die Alkalimetrie 1055.  
**Indigotin** : Best. in Indigoerzen 1175; Bild. 1198.  
**Indigroth** : Bild. 1198.  
**Indigweiß** : Bild. 192.  
**Indium** : Umkehrung der Spectrallinien 182; Vork. in der Sonne 284; Darst. 284.

**Mol** : Nichtbild. 626; Bild. 934; Verh. im Thierkörper 989; Vork. 1003; Bild. 1028; Bild. bei der Fäulniß von Eiweißkörpern 1080f.

**duction**, siehe Elektrizität.

**Grundapparat** : Beschreibung 1096.

**ausorienerde** : Anw. zum Trocknen 1096; Anw. 1132.

**osit** : Krystallf. 529; Vork. 922; Identität der Inosite verschiedenen Ursprunges und des Nuciti, Natur, Krystallf. 923; vermuthliches Vork. 1080.

**neeten** : Vertilgung 946; Uebertragung von Hefekeimen 1027.

**ulin** : Identität der Inuline verschiedenen Ursprunges 996; Eig., Verh. 996; Nichtvork. 946; Buttersäuregäh- rung 1017.

**urvin** : in der Hefe 1028, 1082; Darst., Verh. 1032f.; Eig., Lösl., Reactionen, Anal., Const., Wirk. 1033f.

**versucker** : Bild. 919; Nichtbild. 920; Vork., Best. 977; Best. nach Sachsse 1077; Darst. 1147f.

**nen** : Wanderung 150.

**itium** : Verh. zu Sauerstoff 124; Atomgewicht 816.

**idiumoxyd** : Dissociationsspannung 124.

**thionsäure** : Bild. 839.

**thionsäure-Aethyläther** : Darst. 837. **atin** : Synthese, Const., Verh. gegen Phosphorpentachlorid, Umwandl. in Indigblau, Formel 509; Const. 512; Umwandl. in Oxindol 509f.; Ammoniakderivate 510f.

**atindiamid** : Verh. gegen Reduktionsmittel 511.

**äpfelsäure** : Verh., Vork. 941.

**amidophtalsäure-Aethyläther** : Darst., Schmelzp., Lösl., Eig. 791.

**amyläthylsulfon** : Eig., sp. G., Schmelzp., Siedep. 582.

**amylalkohol** : Verh. 837.

**amylenbromür** : Verh. gegen Brom 569.

**amyljodid** : Verh. gegen Bleioxyd 567.

**amylsulfosäure** : Bild. 588.

**anthraflavinsäure** : Nichtbild. 608, 665; Darst. 670.

**obuttersäure** : Entziehung von Kali, Natron und Ammoniak aus ihren isobutters. Salzen durch Essigsäure, relative Affinität 29; Verh. gegen übermangans. Kalium 820; Verh. gegen

Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat 826; Bild. 712; Vork. 1008, 1024.

**Isobuttersäureanhydrid** : Einw. auf Furfuröl 828f.

**Isobuttersäure-Benzyläther** : Darst., Verh., Eig., Siedep., sp. G. 812.

**Isobutters.** Zink : Lösl. 820.

**Isobutylacetessigäther** : Bromirung 728.

**Isobutylalkohol** : Verh. gegen Cyanwasserstoff 839; Verh. gegen Chlorwasserstoff und Propionitril 840; Vork. 513; Esterbildung 514; Verh. gegen schweflige Säure 518; Verh. 837.

**Isobutylameisensäure** : Bild. von Triisobutylamin bei der synthetischen Darst. 441; Darst., Siedep., sp. G., optische Eig., Salze 714f.; Aether 715; Umwandl. in eine Angelicasäure 717.

**Isobutylameisensäure-Aethyläther** : Siedep., Eig., Umwandl. in das Amid 715.

**Isobutylameisensäureamid** : Zus., Darst., Eig., Lösl., Schmelzp. 715.

**Isobutylameisensäureanilid** : Zus. 715; Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 716.

**Isobutylameisensäure - Methyläther** : Siedep., sp. G. 715.

**Isobutylameisens.** Chinin : Krystallf., Zus. 715.

**Isobutylbenzol** : Bromirung 884.

**Isobutylbromid** : Verh. gegen Brom 869; Bild. 884.

**Isobutylcamphen** : Siedep., sp. G., Eig. 688.

**Isobutylen** : Verh. eines Gemenges mit Trimethylcarbinoljodid gegen Basen 872; Bild. 878.

**Isobutylenbromür** : Verh. gegen Wasser und Bleioxyd 409.

**Isobutyljodid** : Verh. gegen Bleioxyd 867; Siedep. 484; Umwandl. in Trimethylcarbinolamin 487f.

**Isobutylschwefels.** Baryum : sp. G. 25.

**Isobutylurethan** : Bild. 840.

**Isocrotonsäure** : Eig., Vork. 674.

**Isocuminsäurealdehydhydrat** : Darst., Eig., Verh. 319.

**Isodibutylen**, siehe Diisobutylen.

**Isodinitrodiphenylmethan** : Nichtexistenz des von Dörr beschriebenen 629.

**Isodiphensäure** : Darst., Zus., Eig., Lösl., Schmelzp., Verh. beim Erhitzen mit Kalk 400.

**Isodiphens.** Baryum : Zus., Eig. 400.

Isodiphens. Calcium : Zus., Eig. 400.  
 Isodiphens. Silber : Zus., Eig. 400.  
 Isodipyridin : vermuthliche Bild., Siedep. 440.  
 Isodipyridinchlorhydrat, siehe chlorwasserstoffs. Isodipyridin.  
 Isodipyridin-Methylchlorid : Eig., Platin-doppelsals 440.  
 Isodipyridin-Methyljodid : Zus., Darst., Eig., Lösl. 440.  
 Isodulcit : Identität mit Rhamnodulcit 529 f.; Verh. gegen Jodwasserstoffsäure und Salzsäure 580; vermuthliche Identität mit Rhamnodulcit 928.  
 Isoferulasäure (Monomethylkaffeesäure) : Formel, Schmelzp. 765; Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Salze 800.  
 Isoferulasäure-Methyläther : Darst. 800.  
 Isoheptylsäure : Darst., Siedep., Verh., Const. 728.  
 Isoindol : Pleochroismus, Krystallf. 508; Bild. 628.  
 Isonitrophthalsäure : Darst. 790 f.; Lösl., Eig., Verb. mit Pikrinsäure, Schmelzp., Verh., Salze, Aether 791; Reduction 792.  
 Isonitrophthalsäure-Aethyläther : Darst., Eig., Schmelzp., Reduction, Umwandl. in Oxyphthalsäure 791.  
 Isonitroveratrinsäure : Darst., Formel, Eig., Schmelzp. 769.  
 Isonitroveratrinsäure-Methyläther : Darst., Lösl., Eig., Schmelzp. 769.  
 Isooxycuminsäure : aus Carvacrol, Darst. 809 f.; Eig., Schmelzp., Lösl., Verh., Salze, Siedep. 810.  
 Isophthalsäurenitril : Bild. 768.  
 Isopropylacetylen : aus Amylenbromür, Siedep., sp. G., Silberverb. 874.  
 Isopropylacetylen Silber : Zus., Eig. 874.  
 Isopropyläthylen : Darst., Siedep., Oxydation 876.  
 Isopropyläthylenglycol : Siedep., Oxydation 876; Verh. gegen verdünnte Schwefelsäure 522.  
 Isopropylalkohol : Vork. 518; Verh. gegen Borsäureanhydrid 528.  
 Isopropylborat : Darst., Eig., Siedep. 528, 862.  
 Isopropylbenzol : Bild., Verh. gegen Brom 884; Identität mit Cumol 888.  
 Isopropylbromür : Einw. auf Benzol und Aluminiumbromid, Bild. 894.

Isopropyl dimethylcarbinol : Esterbild. 515.  
 Isopropylglyccol, siehe Amidisodipylameisensäure.  
 Isopropylglycol : Darst. 524.  
 Isopropylmethylcarbinol : Esterbild. 514.  
 Isopropylmethylketon : Darst., Bild. 668.  
 Isopurpurin (Anthrapurpurin) : Bild. 608; Identität mit  $\alpha$ -Oxyanthracen, Lösl., Darst., Acetylderivat, Verh. 657 f.; Verh. 658; Bild. 666.  
 Isotributylen : Darst., Siedep. 873; Darst. 878.  
 Isovanillinsäure (isomere Monomethylprotocatechonsäure) : Formel, Schmelzp. 765; Derivate, Darst., Formel, Eig., Schmelzp., Lösl., Verh., Salze 788.  
 Isoxytol : Vork. im Xylol 887.

Jaborandi : Lösl. des Taxins 1008.  
 Jacobsit : Anal., Formel 1216.  
 Jefferisit : Anal. 1247 f.; Formel 1248.  
 Jervin : Darst., Eig., Verh., Salze 908; Prüff. 909.  
 Jod : Verdrängung durch Sauerstoff, Chlor, Brom 101; Verbindungen mit den Metalle mit Jodgas 102; Verb. gegen Kaliumoxyd und Natriumoxyd 104; Verdrängung durch Sauerstoff 105; Verdrängung des Sauerstoffs aus den Oxyden des Silbers und Quecksilbers durch Jod, Wärmeerzeugung mit Aluminium 106, mit Phosphor, mit Arsen 108, mit Silicium 109, mit Wasserstoff 110; Abscheidung aus den Jodiden des Zinns durch Sauerstoff, aus den Jodiden des Phosphors 111, aus Arsenjodid 108, aus Jodäthyl 109; Verdrängung durch Chlor 110, Verh. gegen Schwefelwasserstoff 111, 111; Abscheidung durch Sauerstoff aus Jodwasserstoff 111; thermische Substitution durch Brom 111, 112; Verb. gegen Wasser 111; Dispersion des Dampfes einer Lösung in Schwefelkohlenstoff 168; Spectrum 174; in Alkohol, in Schwefelkohlenstoff, Lichtabsorption 176; Absorptionsspectrum 178; Liniensystem der Oxydationsstufen durch Einw. von Ozon auf Jod 216 f.; Einw. auf Benzole 590 f.; Nachw. im Meerwasser

- 1048; Anw. zur Best. von schwefliger Säure neben unterschwefliger 1045.
- $\beta$ -Jodacetanilid : Darst. 446; Eig., Kristallf., Schmelzp., Lösl., Verh. gegen Salzsäure, Nitrierung 449.
- Jodacetnaphtalid : Darst., Eig., Verh. gegen Brom 474.
- Jodäthylthioharnstoff : Verh. 856.
- Jodaluminium : Verh. gegen Sauerstoff 105, 106; Bildungswärme aus den Elementen, Substitution von Jod durch Brom 112; Einw. auf Äthylidenchlorür 414.
- $\alpha$ -Jodamidobenzoesäure : Darst., Verh. 754f.; Eig., Lösl., Schmelzp., Salze 755.
- $\alpha$ -Jodamidobenzoesäure : Darst., Verh. 754f.; Lösl., Schmelzp., Salze 755.
- Jodammonium (Trijodid) : Darst. 219.
- Jodanilin : Darst. aus Jodacetanilid 449.
- Jodantimon (Antimontrijodid) : Siedep. 86.
- Jodarsen (Arsenitrijodid) : Siedep. 86; Verh. gegen Sauerstoff 105, 108; Substitution von Jod durch Brom 112.
- Jodbaryum : Zers. durch Sauerstoff 105.
- Jodbenzaldehyd : Schmelzp. 622.
- Jodbenzoesäure : Darst., Schmelzp. 451; Nitrierung 758.
- Jodbenzoesäure : Bild. 419; Darst., Schmelzp. 452.
- Jodbenzylalkohol : Zus., Darst. 418; Eig., Schmelzp., Lösl. 419.
- Jodbenzylbromid : Zus., Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 418; Verh. gegen alkoholisches Ammoniak 419.
- Jodbenzylcyanid : Zus., Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 419.
- $n$ -Jodnitrobenzoesäure : Eig., Darst., Schmelzp., Lösl., Salze 758f.; Äther, Amidierung 754f.
- Jodcadmium : Dampfspannung wässriger Lösungen 54; Verh. gegen Sauerstoff 105; Substitution von Jod durch Brom 112; zum Nachw. von Ozon 186.
- Jodcalcium : Zers. durch Sauerstoff 105; Substitution von Jod durch Brom 112.
- Jodcalcium-Jodsilber : Darst., Eig., Verh. 407.
- Jodcampher : Darst. 648; Eig., Kristallf., Schmelzp., Verh. 644.
- Jodcyangoldbaryum : Zus., Eig. 888.
- Jodcyangoldcalcium : Zus., Eig. 888.
- Jodcyangoldkalium : Darst., Eig., Zus., Verh. 882.
- Jodcyangoldkobalt : Zus., Eig. 884.
- Jodcyangoldnatrium : Eig. 888.
- Jodcyangoldstrontium : Zus., Eig. 888.
- Joddidym-Jodkalium : versuchte Darst. 247.
- Joddidym-Jodsink : Zus., Eig. 247.
- Jodessigsäure-Äthyläther : Verh. gegen Methylsulfid 686.
- Jodgallium : Darst., Eig. 254.
- Jodgrün : Spectrum 178.
- Jodide : Einw. von Chlor, von Brom 108.
- Jodige Säure : Darst. 216f.
- Jodkalium : Gefrierpunkt und Dampfspannung einprocentiger Lösungen 55; Verh. gegen Sauerstoff 105; Substitution von Jod durch Brom 112; Verh. zu Ozon 195; Bedeutung für Pflanzen 940.
- Jodkalium (Trijodid) : Bild. 286.
- Jodkalium-Joddidym : versuchte Darst. 247.
- Jodkalium-Jodquecksilber : sp. G. 25; Anw. zur mechanischen Trennung von Mineralien 1040.
- Jodkupfer (Kupferjodid) : Substitution von Jod durch Brom 112.
- Jodkupfer (Kupferjodür) : Verh. gegen Sauerstoff 106; Bildungswärme 118.
- Jodlanthan-Jodsink : Zus., Eig. 249.
- Jodlithium : Zers. durch Dialyse 62; Zers. durch Sauerstoff 105.
- Jodmagnesium : Verh. gegen Sauerstoff 105.
- Jodmangan (Manganjodür) : Verh. gegen Sauerstoff 105.
- Jodmethyl : Refraction des Dampfes gegen Luft 165.
- Jodmethylthioharnstoff : Eig., Verh. 855.
- Jodnatrium : Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90; Substitution von Jod durch Brom 112; Bedeutung für die Pflanzen 940.
- Jodblei : Verh. gegen Sauerstoff 106; Substitution von Jod durch Brom 112; Bildungswärme 118.
- $\beta$ -Jodnitrobenzoesäure : Eig., Darst., Schmelzp., Lösl., Salze 758f.; Äther, Amidierung 754f.

- $\gamma$ -m-Jodnitrobenzoesäure : Eig., Schmelzp., Lösl., Salse 758f.; Aether 754.
- Jodobromit : Beschreibung 1219.
- Jodoform : Verh. zu Cyanquecksilber 841; Bild. 954.
- Jodoxyde : Darst. 216f.
- p-Jodphenylphthalimid : Formel, Eig., Schmelzp. 789; Lösl. 790.
- Jodphosphor (Phosphortrijodid) : Verh. gegen Sauerstoff 106; Bildungswärme: Verh. gegen Sauerstoff 107; Substitution von Jod durch Brom 112.
- $\beta$ -Jodpropionsäure : Bild., Verh. gegen Kalk 696.
- Quecksilberjodid (Quecksilberjodid) : sp. G. 25; Siedep. 86; Bildungswärme 106; Verh. zu Schwefelsäure 808.
- Quecksilberjodid (Quecksilberjodid) : Bildungswärme 118.
- Quecksilber-Jodkalium : sp. G. 25; als Reagens auf Dextrose und Invertzucker 1077.
- p-Jodsalicylsäure : Darst., Schmelzp., Lösl., Eig. 451.
- Jodsäure : Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90; Darst. 216f.
- Joda. Blei : Anw. sur Best. des Blei's 1067.
- Joda. Kalium (basisches) : Bild. aus Jodkalium und Sauerstoff 105; Bild. 195.
- Joda. Trimethylsulfid : Darst., Schmelzp., Verh. 519.
- Jodschwefel : Verh. gegen Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung 111.
- Jodsilber : Bildungswärme 106, 118; Verh. gegen die ultravioletten Strahlen 188.
- Jodsilber-Ammoniak : Eig., Verh. 307.
- Jodsilber-Jodammonium : Bild., Eig. 807.
- Jodsilberkalium : Bild. 286.
- Jodsilberkalium (Polyjodid) : Darst., Zus., Eig. 286.
- Jodsilicium : Verh. gegen Sauerstoff 106, 109; Substitution von Jod durch Brom 112.
- Jodstrontium : Zers. durch Sauerstoff 105.
- Jodthallium (Thalliumjodid) : Siedep. 86; Lösungswärme 92; Bild. 298.
- Jodthalliumkalium (Polyjodid) : Zus. 286.
- Jodtitanz : Verh. gegen Sauerstoff 105.
- m-Jod-o-toluidin, siehe Monojod-o-toluidin.
- Jodtoluol : Bild. 451.
- p-Jodtoluol : Darst., Verh. gegen Salpetersäure 451.
- p-Jod- $\alpha$ -toluylsäure : Zus., Darst., Schmelzp., Eig., Lösl., Oxydationsproduct 419.
- p-Jod- $\alpha$ -toluyls. Baryum : Zus., Eig. 419.
- p-Jod- $\alpha$ -toluyls. Calcium : Eig. 419.
- p-Jod- $\alpha$ -toluyls. Silber : Zus., Eig. 419.
- Jodverbindungen : der Metalle der alkalischen Erden, Bildungswärmen 111.
- Jodwasserstoff : Bildungswärmen der Hydrate 94; Bild. aus Schwefelwasserstoff und Jod, Zers. durch Schwefel 110; Zers. durch Sauerstoff, Zers. der wässrigen Lösung an der Luft 111; Verh. gegen Metalle 112; Bildungswärme 118; Leitungsvermögen des verdichteten für Elektrizität 104, 150; Refraction gegen Luft 165; reduciende Wirk. 194; Versuch der Darst. eines Hydrates 216.
- Jodwasserstoffs. Amylen : Verh., Isomerie mit Diäthylcarbinoljodür 723f.
- Jodwasserstoffs. Chinin : Verh. mit Jodwismuth 294f.
- Jodwasserstoffs. Dimethylthio : Nichtexistenz des normalen, Homojodid, Polyjodid 682.
- Jodwasserstoffs. Hexylen, siehe Hexylenjodhydrat.
- Jodwasserstoffs. Methylthioharnstoff : isomerer, Zus., Eig. 355; Verh. 354.
- Jodwasserstoffs. Monobromäthyl : Vermuthliche Identität mit Bromjodäthyliden 414.
- Jodwasserstoffs. Tetramethyläthylglycol : Siedep., Erstp., Eig., sp. G. 586.
- Jodwismuth (Wismuthjodid) : Verh. gegen Sauerstoff 106; Verh. 293f.; Verh. mit Jodwasserstoff. Chinin 294f.
- Jodsink : Verh. gegen Sauerstoff 106; Substitution von Jod durch Brom 111.
- Jodsink-Joddidym : Zus., Eig. 247.
- Jodsink-Jodkharthan : Zus., Eig. 248.

Jodjinn (Zinnjodid) : Zers. durch Sauerstoff 107.

Jodjinn (Zinnjodür) : Verh. gegen Sauerstoff 105; Zers. durch Sauerstoff 107.

Jordanit : Krystallf. 1210.

Jocote, siehe Thevetia yocali.

Juniperus Virginiana : Oel 988.

Kalk : Unters. 1289 f.

Kalkmergel : Anal. 1291.

Kalk : Anw. der Abfälle zur Papierfabrikation 1174.

Kältemischung : aus fester Essigsäure und Wasser oder Eis 84; aus fester Kohlensäure und Aether, Anw. zum Gefrierenlassen von Salpetersäuremonohydrat, Chloroform und Chloral 85.

Kase : Umwandl. der Albuminkörper des Kases in Fette 1145.

Kaffee : Erk. von Beimengungen im gemahlenen 1168.

Kaffeensäure : Formel, Verh., Schmelzp. 765; Unters., Beziehungen zur Ferulasäure 799 f.; Verh., Const. 802.

Kalk : Verarbeitung auf Kaliumsulfat 1126 f.

Kalkchlor : Anal., Krystallf. 1218.

Kalk : Best. der Phosphorsäure im Blutserum 998.

Kalk : Volumänderung bei der Neutralisation durch Säuren 27; als Kryogen, Kryohydrat 55; Wärmeentbindung bei der Einw. auf Kohlenoxysulfid 99; Wärmeentwicklung verdünnter Kalklauge mit schwachen Säuren 118; Best. in Blättern 945; siehe Kalkumhydrat.

Kalk : natürlicher, Anal. des Alkalis von Vulkano, Verk., Bild. 1225.

Kalk, siehe die betreffenden schwefels. Salze.

Kalk : als Erregungsflüssigkeit 184; Verh. gegen erkranktes Platin 185.

Kalk : Verbindungswärmen mit Hydroxyl, Chlor, Brom und Jod 102; Spectrum 174; Absorptionlinie des Dampfes 188; Vork. auf der Sonne 185, 86; Bedeutung für die Pflanzen 940; Versuche über die Ersetzung desselben in Pflanzen durch Rubidium 950 f.;

Best. mit Platinchlorid, volumetrische Best. 1056; Best. in Handelsproben, Trennung von Natrium, des Alkalis von denen des Cäsiums und Rubidiums 1057 f.

Kaliumacetylcyanid : Eig. 848.

Kaliumäthylsulfocarbonat : sp. G. 25.

Kaliumchloroplatinat : sp. G. 26.

Kaliumcyanid : Verh. gegen Kohlensäure 844.

Kaliumeisensulfat, siehe schwefels. Eisenoxyd-Kali.

Kaliumflamme : Eig. 160.

Kaliumfluoroxovanadat : Darst., Eig., Zus. 298.

Kaliumhydrat : Neutralisationswärme 94; Bild. 196; Verh. zu Wasserstoffhyperoxyd, Bild. 199; Bild. 200.

Kaliumhyperoxyd : vermuthliche Bild., Verh. mit Wasserstoffhyperoxyd 199; Verh. der letzteren 200.

Kaliumisobutylsulfocarbonat : sp. G. 25.

Kaliummethylsulfocarbonat : sp. G. 25.

Kaliumoxyd : Verh. gegen Jod 104.

Kaliumprussiat (rothes), siehe Ferricyan-kalium.

Kaliumquecksilberjodid : sp. G. 25.

Kaliumsilberpolyjodid : Darst., Eig., Zus. 286.

Kaliumsulfhydrat : Bildungswärme 99.

Kaliumtetranitrodiphenylharnstoff : Darst., Zus., Verh. 354.

Kaliumtetroxyd : Bild. 199 f.; Verh. zu Wasser 200.

Kaliumtrijodid, siehe Jodkalium.

Kaliumultramarin : Darst. 1177.

Kaliumverbindungen : Leitungswiderstand verdünnter Lösungen 141 f.

Kalk : Lösl. in Wasser 61; optische Grade des Lichtes von Sauerstoff und Leuchtgas auf Kalk 68; Darst. und Eig. des krystallisirten 288 f.; sp. G., sp. V. 289; Best. in Blättern 945; Anw. zur Entphosphorung des Eisens 1108; Ersatz des Kalks bei der Scheid. des Rübensaftes durch Thonerdehydrat 1151.

Kalk : Ueberzüge von Pelagosit 1221.

Kalkhydrat, siehe Calciumhydrat.

Kalkpyrit : Vork. im Gabbro 230.

Kalkspath : Elektricität 129; Verh. gegen Citronensäure 1198; Bild. von Rhomboëdern eines magnesiumhaltigen 1230; Pseudom. von Quarz nach Kalkspath 1230, 1278.

- Kalkstein** : unedliche Bestandth. 1289 f.; Umwandl. in Dolomit, Anal. 1291.
- Kaninchen** : Phenolvergiftung 990.
- Kaolin** : Mangannachweis 1139; Nomenclatur, Anal. verwandter Substanzen 1268 f.
- Kaolinit** : Begriff 1268.
- Kartoffel** : diastatisches Ferment, Vork. von Ameisensäure 1086.
- Kartoffelfuselöl** : Vork. von Alkoholen der Fettsäure 518.
- Kartoffeln** : Ertragniß, Zus., Genießbarkeit, Reife, Conservirung 960 f.; Untere. der Knollen 961 f.
- Kartoffelstärke** : Anw. zur Darst. von Buttersäure 703.
- Kathetometer** : Beschreibung 1095.
- Kastanien**, siehe Rostkastanien.
- Katalytische Wirkungen** : Versuch einer Erklärung 9.
- Kautschuk** : Verh. gegen Zink und Kupfer 133; elektrische Leitung 144; vulcanisirtes, spezifisches Inductionsvermögen, schwarzes, spezifisches Inductionsvermögen 147.
- Keimung** : Beeinflussung durch einige Stoffe 945; Bild. von Schwefelsäure 946.
- Kerosin** : sp. G., Anw. 1166.
- Kesselstein** : Verhütung 1116.
- Keton** : aus Valerylen, Darst., Zus. 876.
- Ketone** : Atomvolumen, sp. G. 26; Verbb. mit Fluorbor 820; Vork. 675; Synthese 740.
- Kienrufs** : Fluorescenz der Ansätze mit Schwefelkohlenstoffäther und Terpentinöl 162.
- Kiese** : Best. des Schwefels 1044 f.; Entziehung des Kupfers 1108 f.; siehe Kiesel-schliche.
- Kiesel** : Vork. im Erbsenstein 1221.
- Kieselfluorkalium** : Anw. zur Kalibest. 1057.
- Kieselwasser** : Anw. zur Abscheid. der Nichtzuckerstoffe aus Melasse 1152.
- Kieselsäure** : Verh. 1198; Vork. von Dioplas im Kieselsäure von Peru 1239.
- Kieselmann** : Verh. 1198.
- Kieselmanns**. Alkali : vermuthliches Vork. 1128 f.; Darst. 1129.
- Kieselwasser** : Einw. auf kohlen. Kalium in hoher Temperatur 192; Verh. gegen Tetrachlorkohlenstoff 198; (Hydrophan), Darst. des reinen Hydrates  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 237; Verh. 238; Nachw. neben viel Flußsäure 281; Bedeutung eines Alkalisilicates für die Pflanzen 940; Best. in Blättern 945; Vork. in Pflanzen 948 f.; Diffusion 949; Trennung von Quarz 1054; Verschmelzung-kiesel-säurehaltiger Eisenerze 1099; Anw. zur Darst. von Chlor 1118.
- Kiesel**. Aluminium : natürlich vorkommendes, Neutralität 241.
- Kiesel**. Calcium : natürlich vorkommendes, Neutralität 241; Anw. 1118 f.
- Kiesel**. Kalium : natürlich vorkommendes, Neutralität 241.
- Kiesel**. Magnesium : Alkalinität der Magnesia enthaltenden Silicate 241 f.; Anw. 1118 f.
- Kiesel**. Natrium : natürlich vorkommendes, Neutralität 241.
- Kiesel**. Nickel : Vork. 1106.
- Kieselzinker** : Verh. 1198.
- Kieserit** : Anw. zur Darst. von Kaliumsulfat 1126 f.
- Kiesel-schliche** : Vorrüstung in Haufen 1123.
- Kinogummi** : Untere. mehrerer Arten 953; malabrisches, Untere. 954.
- Kino** : Vork., Darst., Eig., Formel, Verh., Const. 984.
- Kinoroth** : Darst., Zus., Verh., Reactionen 984.
- Kirschen** : Erk. des Farbstoffes im Wein 1089.
- Kirschlorbeer** : Anal. der Blätter 944.
- Kirschlorbeeröl** : Untere. 982.
- Kitte** : gegen Ozon widerstandsfähige 197.
- Kleber** : Fettgehalt künstlicher Präparate 962; Scheid. von der Getreidestärke 1154 f.
- Klee** : Blumennectar des rothen 952.
- Kleie** : von Roggen, Synanthrose 947.
- Klemmen** : Beschreibung 1096.
- Knallgas** : Entzündung 190.
- Knallplatin** : Darst., Eig. 809 f.
- Knochen** : Vork. von Ceriummetallen 245; Einfluß der Nahrung auf die Bild. 987.
- Knochenmark** : Vork. von Hypoxanthin 993; Charkot'sche Krystalle 1094.
- Knochenkohle** : künstliche 1117; Werthbest., Best. des dreibasischen phosphors. Kalks 1152 f.
- Knollen** : Untere. 961.

**Kohalt** : thermoelektrische Eig. 186; magnetisches Verh. 156, 157; Spectrum 174; Vork. in der Sonne 185 f.; Reduction der Oxyde 285; Erk. 1065; Best. im Gußnickel 1106; galvanischer Kohaltüberzug 1114; Vork. 1225; Vork. in den Mineralien der Silicatgesteine 1281.

**Kohaltglas** : Spectrum 179.

**Kohalthydrat** : Verh. 727.

**Kohaltdicyanthallium** : Darst., Eig., Lösl. 292.

**Kohaltocyanblei** : Darst., Eig. 282.

**Kohaltocyankalium** : Darst., Verh. 282.

**Kohaltocyankobalt** : Darst., Eig. 282.

**Kohaltoxydul** : Bildungswärme 100.

**Kohaltoxydulhydrat** : Zersetzungswärme durch  $H_2S$  101.

**Kohaltsalze** : Verh. von Luteokohaltsalzen gegen pyrophosphora. Alkalien 278.

**Kochsals** : Verarbeitung mit Bleiglätte auf Natron, Soda, Chlor und andere Producte 1124 f.; Umwandl. in Natron durch Eisenphosphat 1128; Nachw. im Mehl 1166; siehe Chlornatrium.

**Körper** : explosive, Zers. 21; Theorie der Zustandsänderungen 41; feste, Veremigung des Pulvers durch Druck 68; Zustand, Begriff 64; feste, Dissociation 117; feste, Elektricitätsregung beim Contact mit Gasen 188 f.

**Kohl** : rother, Caulin 1195.

**Kohle** : Elektricitätsregung mit Gasen 189; Einw. überschüssiger Kohle auf Glaubersalz 1182 f.; katalytische Wirk. 9; Holakohle, siehe diese.

**Kohlehydrate** : Bild. in den Pflanzen 940; Einfluß auf das Glycogen der Leber 994; der Hefe 1028.

**Kohlenkalk** (schwarzer Marmor) : Anw. zu Urmasen 1095; Vork. von Phosphorit 1228.

**Kohlenoxychlorid** : Bildungswärme, Zersetzungswärme mit Wasser 98; Darst. 228 f.

**Kohlenoxyd** : Verhältniß der beiden sp. W. 74; Reibungscoefficient, sp. W. 76; Wärmeleitungsfähigkeit 76; Verbindungswärme mit Chlor 98, mit Schwefel, mit Sauerstoff 99; Elektricitätsregung beim Contact mit festen Körpern 188, 189; Bild. aus Salicin

152; Einfluß auf die Impulsion elektrolytischer Flüssigkeiten 155; Unters. über die Bild. aus Wasserdampf und glühenden Kohlen 226; Best. 228; Reduction von Metalloxyden 238 f.; Verh. gegen Chlor 678; Aufnahme durch das Blut 1007; Erk. in der Luft 1058; Nichtvork. in der Luft bei Lufttheilung 1117; Bild., Verh. 1167.

**Kohlenoxydhämoglobin** : Umwandl. in Oxyhämoglobin 999 f.; Bild. 1007.

**Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische** : unvollkommene Verbrennung 20.

**Kohlenoxysulfid** : Bildungswärme, Zersetzungswärme mit Kali 98; Wärmeentbindung bei der Umwandl. in Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure 99.

**Kohlensäure** : feste, Anw. zur Erstarrung von Salpetersäuremonohydrat, Chloroform und Chloral 85; Siedep. 86; Verbreitung in reinem Wasser, Diffusion durch Alkohol und Wasser 46; Diffusionscoefficient für Kohlensäure und Wasser und Alkohol 49; Temperaturhöhe 68; Verhältniß der beiden sp. W. 74; Reibungscoefficient, sp. W., Wärmeleitungsfähigkeit 76; Wärmeentbindung bei der Bild. von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff aus Kohlenoxysulfid, Bildungswärme aus CO und O 99; Wärmeentwicklung mit Kalilauge 118; Verh. der Kaliumsalze zu Schwefelwasserstoff 114; Flammentemperatur der Gemische mit Leuchtgas 116; Abscheidung aus kohlens. Baryum durch Hitze 124, 125; Elektricitätsleitung, Elektrolyse 148; Bild. aus Salicin 152; verdünnte, Verh. gegen Elektricität, Einfluß auf die Impulsion elektrolytischer Flüssigkeiten 155 f.; Bild. aus Wasserdampf und glühenden Kohlen 226; Verh. beim Durchleiten eines Gemenges mit Schwefelwasserstoff durch glühende Röhren 227; Einfluß auf die Bild. von Essigsäure-Aethyläther 516 f.; im Blute und in den Geweben 995 f.; Absorption im Blutserum 996 f.; Wirk. auf den thierischen Organismus 1007 f.; Bild. bei der Fäulnis 1023; Einfluß auf die saure Milobgährung, Bild. bei derselben 1082, auf die Umwandl. von Stärke in Zucker 1084 f.; Anw. zur Darst.



- von Dextrin und Stärkesucker 1148; Best. in Mineralwässern 1044, 1053, 1297; Apparat zur indirecten Best. 1097; Kohlensäuregehalt der Luft, des Bodens 1142 f.; Einw. auf Stärke 1154; Einfluss auf die Zuckerbildung aus Stärke durch Mals 1155; Bild. bei der Keimung der Gerste 1157; Bild., Verh. 1167; Ursprung 1280 f.; kosmischer Bezug 1281.
- Kohlensäure-Aethyläther : Bild. 674.
- Kohlensäure-p-Monochlorbensyläther : Schmelzp. 418.
- Kohlens. Alkalien : Titrirung 1072; Einw. auf Zink 1108; Gewg. 1124 f.; Alkaliindustrie 1125 f.; Darst. aus Schwefelalkalien 1131 f.
- Kohlens. Ammonium : Anw. 1125.
- Kohlens. Baryum : Verh. in der Hitze 124, 125; Bild. aus Mineralien 1199.
- Kohlens. Blei : Verh. in der Wärme 118; Darst., Anw. 1125.
- Kohlens. Calcium : Zersetzbarkeit 117; Verh. gegen citronens. Ammonium 727; Vork. 951; Vork. in Darmsteinen 1003; Verh. gegen Phosphorsäure 1142; als Ueberzug auf Gesteinen 1221.
- Kohlens. Chloropurpleokobalt : Darst., Eig., Verh. 281.
- Kohlens. Erdalkalien : Verh. gegen Jod 290.
- Kohlens. Guanidin : Verh. 342; Verh. gegen Thioharnstoff, Bild. und Eig. eines Doppelsalzes mit Glycocoll 347; Zus., Verh., Verh. gegen Brom 348, gegen Chlor, gegen Jod 349.
- Kohlens. Kalium (neutrales) : Lösungswärme 82; Lösungswärme bei variirendem Wassergehalt 87; Wärmeentwicklung bei der Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90; Verh. gegen erhitztes Gold und Palladium 186; Verh. gegen Wolframsäure, Kieselsäure und Titansäure in hohen Temperaturen 192.
- Kohlens. Kalium (saures) : Verh. zu Schwefelwasserstoff 114; Darst. 1136.
- Kohlens. Kupfer : Verh. 727.
- Kohlens. Magnesium : Alkalinität des künstlichen und des natürlich vorkommenden 241; Vork. in Darmsteinen 1003; Verh. gegen Chlor-natrium 1223; (Dicarbonat), Anw. zur Umwandl. von Kochsalz in Soda 1123.
- Kohlens. Mangan : Verh. 727.
- Kohlens. Natrium (neutrales) : Verh. mit Eiweiss, Zers. durch Dialyse, Diffusion aus Pferdeblutserum 52; Lösungswärme 83; Lösungswärme bei variirendem Wassergehalt 87; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 91; Bild. eines wasserärmeren Salzes beim Erhitzen der Lösungen, Bildungswärmen der Salze mit verschiedenen Wassergehalten 237; siehe Soda.
- Kohlens. Natrium (saures) : Darst. 1123.
- Kohlens. Salse : Darst. aus Kohlenoxyd und Superoxyden 235; Absorption durch den Boden 1140; natürlich vorkommende, Bild. von Kalkspath 1220; Pelagosit, Erbsenstein, Dolomit 1221 f.; Weissbleiers, Hydrocerussid, natürliche Soda 1222 f.
- Kohlens. Strontium : Darst. 1133; Bild. aus Mineralien 1199.
- Kohlens. Trimethylsulfid : Bild. 684.
- Kohlens. Zink, basisches : Bild. 1104.
- Kohlenstoff : wechselnde Werthigkeit 26; vermuthliches Vork. in der Sonne 185; Reduction von Metalloxyden 233 f.; Bedeutung für die Pflanzen 940; Best. im künstlichen Nickel 1065; Abscheid. aus dem Roheisen 1100 f.; Abscheid. im Bessmer-Converter 1103; Best. im Gusseisen 1106.
- Kohlenstoffdisulfid, siehe Schwefelkohlenstoff.
- Kohlenstoffverbindungen : einfache, elektrische Leitung 149; Bedeutung der organischen Verb. für die Pflanzen 940.
- Kohlenwasserstoffe : elektrische Leitung 149, 150; reducirende Wirk. 197; Bild. von Salpetersäure und salpetriger Säure beim Verbrennen 221; Verh. mit Fluorbor 320; ungesättigte, Verh. der ungesättigten mit salpetriger Säure 329; Synthese ungesättigter 366 f.; Identität der aus Manganeisen durch Einw. von Wasser erhaltenen Kohlenwasserstoffe mit den durch Säuren aus Spiegeleisen entstehenden, Zers. durch glühenden Palladiumdraht und Platindraht 367 f.; aus Harz Bild., Eig., Theorie der Darst. aus Halogenderivaten, Bromirung der Fet-

reihe 368 f.; Darst. von  $C_6H_{10}$ ,  $C_{12}H_{20}$  und  $C_{10}H_{18}$ , aromatische, Verbb. mit Bromaluminium, mit Chloraluminium, Bromirung 380 f.; Vork. im Vorlauf des rohen Benzols 382; Vork. von  $C_{10}H_{18}$  im russischen Terpentinöl, sp. G., Drehungsvermögen,  $C_{10}H_{18}$ , Darst., Eig., Schmelzp., Verh.,  $C_{20}H_{40}$ , Eig. 390;  $C_{10}H_{18}$ , Bild., sp. G., Siedep., Verh. 391;  $C_{12}H_{22}$ , Darst., Const., Siedep., Eig. 395;  $C_{12}H_{20}$ , Vork. im Rohanthracen 398;  $C_{10}H_{10}$  aus Styrolenalkohol, Unters. 400 f.; Verh. gegen Chlorbrom 408; Verh. der Halogenverbb. ungesättigter gegen Wasser und Bleioxyd 409; Oxydationsgesetz für die Halogenderivate der Fettreihe 416; Bild. von Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe 515; aus Tetraoxyditolylanhydrid, Bild. 578;  $C_{17}H_{34}$ , Bild. 632;  $C_{20}H_{42}$  aus  $\beta$ -Benzopinakolin, Const., Lösl., Krystallf., Verh., Schmelzp., Identität mit Tetraphenyläthan 634;  $C_{12}H_{20}$  (oder  $C_{20}H_{40}$ ) aus  $\alpha$ -Benzopinakolin, Eig., Verh., Schmelzp., Lösl. 635, optische Eig., vermuthliche Identität mit Behr's Tetraphenyläthylen 636;  $C_{16}H_{32}$  aus Acetophenonpinakolin, Darst., Lösl., Eig., Schmelzp., Const., vermuthliche Identität mit symmetrischem Diphenylbutan 637;  $C_9H_{18}$  aus Campher, Siedep. 640; flüssige aus Borneolchlorid 647;  $C_{20}H_{40}$ , bei Einw. von Chlorsink auf Campher entstehender, Siedep., sp. G., Erstp., Eig. 649; Bild. aromatischer 384; Umwandl. aromatischer in Sulfone 859; Darst. aus Chlorophyll 958; Darst. aromatischer aus Betulin 956; aus Bixin 959; Oxydation 1184; des Hopfens 1160; niedrig siedende des Holstheers 1170; Verh. der Fettkörper beim Durchleiten der Dämpfe durch glühende Röhren 1172.

Kohlepulver : Versuch einer Erklärung der katalytischen Wirkung desselben 9.

Kollakrankheit : Heilmittel 972.

Kornschlempe, siehe Schlempe.

Korund : Krystallf., optische Eig. 1211; Vork. 1221; siehe Spinell.

Kossals : Anal. 978.

Krapffarbstoffe : Unters. 657.

Krauseminzöl : Einfluss auf die Vegetation 945.

Kreatin : Verh. gegen Kupferoxyd-Ammoniak 327; Verh., Erk. 1094.

Kreatinin : Reaction 1094.

Kreide : Vereinigung des Pulvers durch Druck 63; Unters. 1289 f.

Krennerit (Weistellur, Müllerin, Gelberz) : Zus. 1202; Krystallf. 1204.

Kreosol : Formel, Siedep. 766.

Kreosot : Nachw. eines Phenolgehalts 1069; Untersch. von Phenol 1078, von Phenol und Kresylsäure 1079.

Kresol : Bild. 384; Umwandl. in ein Corallin 596; flüssiges, aus Oxytoluylsäure, aus Cymol, Darst., Siedep., Verh. 785; Untersch. des aus Pferdeharn erhaltenen 1001; Farbstoffe mit Diazoverbb. 1183.

Kresol des Steinkohlentheers, siehe Steinkohlentheerkresol.

m-Kresol : Darst. 572; Verh. gegen Chloroform 578.

o-Kresol : Darst. 572; Verh. gegen Chloroform 573; Bild. 783.

p-Kresol : Aetherbild. 588; Darst. 572, 582; Verh. gegen Chloroform 578.

Kresole : Bild., Vork. 1001 f.; Beziehungen zum Eiweiß oder Tyrosin 1002.

m-Kresolschwefelsäure : Vork. im Pferdeharn 1001 f.

o-Kresolschwefelsäure : Vork. im Pferdeharn 1001 f.

p-Kresolschwefelsäure : Vork. im Pferdeharn 1001 f.

Kresolschwefels. Kalium : Vork. 589; Lösl., Verh. 540.

o-Kresolschwefels. Kalium : Darst., Eig., Lösl., Verh. 540.

p-Kresolschwefels. Kalium : Verh., Lösl. 540.

$\alpha$ -Kresotinsäure : Darst., Eig. 782; Eig., Verh., Salze 783; siehe p-Homosalicylsäure.

$\beta$ -Kresotinsäure, siehe o-Homosalicylsäure.

$\gamma$ -Kresotinsäure (m-Homosalicylsäure) : Formel, Darst. 783 f.; Schmelzp., Eig., Salze, Verh. 784; siehe m-Homosalicylsäure.

Kresylsäure : Untersch. von Phenol und Kreosot 1079.

Kronglas : Veränderung der optischen Constanten durch die Temperatur 164.

Kryogene : Beispiele 55.

Kryohydrate : des unterschweifigs. Natriums, Bild. 56; der Citronensäure, Bild. 57.

- Kryolith** : Verh. 1198.  
**Kryalle** : regelmäßige, Darst. 6; Untern. der Wärmeleitung 78; Erklärung der Pyroelektricität 187.  
**Kryalle von Charkot**, siehe Charkot'sche Kryalle.  
**Kryallflächen** : Wärmeleitungsfiguren 6.  
**Kryallformen** : Atlas 1197.  
**Kryallisation** : übersättigter Lösungen 58.  
**Krytalographie** : analytisch-geometrische Behandlung, parallelepipedisches System 1.  
**Krytalloptik** : Verb. des Spectralapparats mit dem Achsenwinkelapparat 166.  
**Krytallspecies** : Grundgestalten 2.  
**Kühenswiebel** : diastatisches Ferment, Vork. von Ameisensäure 1086.  
**Kürbis** : Bild. von Schwefelsäure beim Keimen, Vork. von Asparaginsäure, Tyrosin und Leucin in den Keimlingen 946; diastatisches Ferment der Kerne 1086.  
**Kürbissamen** : Eiweißkörper 982.  
**Kuhbaum** (Brosimum galactodendron) : Anal. der Milch 963.  
**Kuhmilch**, siehe Milch.  
**Kunstdünger**, siehe Dünger.  
**Kupfer** : Zersetzungswärme durch  $H_2S$  101; Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod zu Verb., die dem Oxydul entsprechen 102; Einw. auf Wasserstoffsäuren 112; und Zink, elektromotorische Kraft mit schlechten Leitern 183; Beziehung der Farbe zu den Farben seiner Salze 159; Spectrum 174; reducirende Wirk. 195; Legirungen mit Arsen 281; Darst. eines pyrophorischen 283; allotropic Modification, Darst., Eig., Verh., Uebergang in gewöhnliches, Elektrolyse der Salslösungen 284f.; Aufnahme von Wasserstoff, Verh. gegen Schwefelsäure 286f., gegen den galvanischen Strom 288; Vork. im Blut von Octopus vulgaris 1000; Absorption von Wasserstoff 1040f.; Verh. gegen gelösten Schwefel 1045; Trennung von Zink 1063 f.; Best. des Gehaltes an Oxydul, Titirung, Nachw. 1065 f.; Best. in Broncoemünzen, in Legirungen 1066; Entstehung aus den Kiesen 1108 f.; Fällung aus seinen Lösungen mit Eisen, Kupfergufs, Phosphorbronze, Scheid. von silberhaltigem Kupfer, Darst. von Kupfervitriol 1109; Uebersetzung mit Eisen, Phosphorkupfer, Uebersetzung mit einer Oxydulschicht, Festigkeit von Kupferlegirungen 1110; Gewg. 1112; Nachw. im Mehl 1156; Verh. gegen fette Oele 1169; Kupferstufe vom Oberrn See 1201; Vork. im Bleivitriol 1224; Vork. in den Mineralien der Silicategesteine 1281.  
**Kupferamalgame** (quecksilberreiches) : Impulsion elektrolytischer Flüssigkeiten in Contact damit 154.  
**Kupferarsenür** : Darst., Eig., Verh., Zus. 231.  
**Kupferchlorür** : Darst. einer Lösung zur Absorption von Kohlenoxyd 228; siehe Chlorkupfer.  
**Kupfercyanid** : Verh. gegen Acetylchlorid 344.  
**Kupfererze** : Bild. 1219.  
**Kupferferrit** : Darst., Zus., Eig. 266.  
**Kupferglanz** : Bild. 273; Verh. 1198; Krytallf. 1208.  
**Kupferkaliumchlorid** : Darst., Verh. 214.  
**Kupferkies** : Verh. 1198; Verwachsungen mit Fahlers 1210; Bild. aus Gneiß 1283.  
**Kupferlasur** : Verh. gegen Citronensäure 1198.  
**Kupferlegirungen** : Festigkeit 1110.  
**Kupferoxyd** : Reduction 233; Darst. und Magnetismus der Verb. mit Eisenoxyd 266; Bild. 285; Aufnahme von Kohlensäure 286.  
**Kupferoxyd-Ammoniak** : oxydirende Eig. 286; Verh. gegen organische Körper 327.  
**Kupferoxydul** : Bildungswärme 100; Zersetzungswärme durch  $H_2S$  101; Reduction 233; Best. im Kupfer 1065.  
**Kupferoxyjodid** : wahrscheinliche Bild. 106.  
**Kupfersalze** : Beziehung der Farben zur Farbe des Kupfers 159; Verh. der Lösungen gegen Arsen 231; Verh. 1054.  
**Kupferverbindungen** : Verh. gegen Chlor 108.  
**Kupfervitriol** : Wärmeleitungsfiguren 6; siehe schwefels. Kupfer.  
**Kupferwasserstoff** : Elektricitätsleitung, Elektrolyse 148; reducirende Wirk. 192; Verh., Bild. 286.

- Kyphenin** : Bild., Eig. 836; Darst. 887, 888.
- Kypheninammoniak** : Bild. 886.
- Labrador** : Verh. 1198; sp. G., Zwillinge, Schmelzbarkeit, Darst. 1260; Verh. gegen Augit beim Schmelzen, Anal. 1261 f.; Spaltungswinkel 1265; Anal. 1266.
- Lackmus** : Fluorescens 162; als Indicator 1055.
- Lactid** : Verh. gegen Kaliumcyamid 844.
- Lactocyamid** : Zus., Darst., Eig. 844.
- Lactocyamidsilber** : Zus., Darst., Eig. 844.
- Lactoglucose** : Identität mit Traubenzucker 921.
- Lactoprotein** : Bedeutung für die saure Milchgährung 1081.
- Lactoskop** : Beschreibung 1097.
- Lactuon** (Lactucerin) : Isomerie mit Euphorbon 956.
- Laktizensaft** : Anal. 967.
- Lampen**, siehe Apparate.
- Landpflanzen** : Natrongehalt 949.
- Lanthan** : Vork. in der Sonne 185; Vork., Valenz, Darst. 245 f.; Trennung von Didym und Cer 246, 1059 f.; siehe Ceritmetalle.
- Lanthanoxychlorid** : Darst., Eig., Verh., Zus. 249.
- Lanthanoxyd** : Trennung von Didymoxyd und Ceroyd 246, von Didymoxyd 249.
- Lanthanverbindungen** : Unters. 250 f.
- Larven** : Tödtung 945.
- Letrobit** : Anal. 1261 f.; Spaltungswinkel 1268.
- Laurinsäure** : Darst. 1005.
- Lauroil** : Bild. 639; aus Campher, Bild., Siedep., Zus., Verh., Isomerie mit Cymol 649.
- Laurolschwefelsäure** : Darst., Sätze 649.
- Lava** : von Vulcano, Verh. 1225.
- Lavendelöl** : Einfluss auf die Vegetation 945; Unters. 979 f.
- Lavendulan** : Vork., Anal., Formel 1285.
- Lavulith** : Vork., Bild. 1229.
- Leadhillit** : optische Eig., Verwachsungen 1223.
- Leber** : Glycogen, Gehalt an Harnstoff 994 f.; Charkot'sche Krystalle 1003 f.
- Leberferment** : Einw. auf Stärke und Glycogen 994.
- Leclithin** : Vork. 1018; Fehlen in der Hefe 1028; Vork. in der Hefe 1030.
- Lederabfälle** : Verwerthung 1117.
- Legirungen** : thermoelektrische Eig. 186; Best. von Kupfer, Zink und Nickel 1066.
- Legumin** : Best. 978.
- Leichen** : Verh. des Morphins in Leichenbestandth., Leichenalkaloid 1084; siehe Cadaver.
- Leichenblut** : Vork. von Hypoxanthin und Milchsäure 993.
- Leim** : Verh. 934 f.; Unters. 936 f.; Wirk. auf den thierischen Organismus 1012.
- Leimpepton** : Darst. 936 f.
- Leinen** : Carbonisiren 1178; Befreiung von Thierfaser 1175.
- Leinölrnifs** : Anw. zur Darst. einer schwarzen Farbe mit Schwefelblei 1195.
- Leinsamen** : Vork. von Hemialbumose 982.
- Leinsamenschleim** : Verh. 922.
- Leontodon Taraxacum** : Verdaulichkeit der Blätter 987.
- Lepidin** : Verh. 891.
- Lepidolith**, siehe Lithiumglimmer.
- Lepolith**, siehe Anorthit.
- Lettsomit** : Vork., Anal. 1226.
- Leuchtgas** : Flammentemperaturen der Gemische mit Luft, Stickstoff und Kohlensäure 116; Nachw. im Brunnenwasser 1072 f.; Anemometer zur Angabe des Gasstroms 1096; Vermehrung der Gasmenge bei der Fabrikation, Darst. von Ammoniumsulfat, Entfernung des Schwefelkohlenstoffs, Reinigung 1164 f.; Verwerthung des bei der Reinigung benutzten Eisenoxydhydrats, Entfernung des Schwefelwasserstoffs 1165 f.; Darst. aus Aluminiumchlorid und Petroleum 1166; siehe Gas.
- Leucin** : Verh. gegen Aldehyde 615, gegen Benzoylchlorid, gegen Benzoesäure 740; Darst. 984, 987; Vork.

946, 1027, 1030; Bild. 1023; Nichtvork. 1038.

Leucidanhydrid (Amidocapronsäureanhydrid): Darst., Zus., Eig., Verh. 740.

Leucinimid: Darst., Zus., Eig. 740.

Leucit: Krystallsystem 1240; Formel, Krystallsystem 1243; künstliche Darst. 1261; siehe Feldspathe.

Leukanilin: Umwandl. in Tolyldiphenylmethan 481; Const. 482; Umwandl. in Triphenylmethan 595.

p-Leukanilin: Const. 481.

Leukophan: Krystallsystem 1254 f.; Vork. 1255.

Leukorosaure: Darst., Eig., Krystallf. 597; Zus. 598.

Levulinsäure: Identität mit  $\beta$ -Acetopropionsäure, Darst., sp. G., optische Eig. 718.

Levulose: Vork., Verh. 920; Buttersäuregährung 1018; siehe Fruchtsucker.

Lias: Anal. fränkischer Liagesteine 1291 f.

Licht: von Sauerstoff und Leuchtgas auf Kalk, optische Grade, elektrisches, Sonnenlicht, verschiedener leuchtender Quellen 68; Brechungsindex von Wachs 147; spectrometrische Unters. verschiedener Lichtquellen 158 f.; Best. der Lichtintensität verschiedenfarbiger Flächen, der Farbenintensität von Flüssigkeiten, Beziehung der Farbe des Kupfers zu den Farben seiner Salze 159; Durchsichtigkeit farbiger Flammen 160; Erklärung von Farbe, Absorption, Phosphorescenz und Fluorescenz, über Fluorescenz 161 f.; Theorie der Fluorescenz, der normalen und anomalen Dispersion, Veränderung des Brechungsindex in isomorphen Salzgemischen 163 f.; Veränderung der optischen Constanten durch die Temperatur, Best. des Brechungsindex dünner Flüssigkeitsschichten 164 f., einiger Gase und Dämpfe gegen Luft 165 f., neues Polarioskop, Verb. des Spectralapparats mit dem Achsenwinkelapparat zu krystalloptischen Arbeiten, Best. der optischen Constanten des Gypses 166 f., des Gypses, des Glimmers, des Aragonits, des Methenylorthophenylendiamins, optische Structur des Eisens 167 f.; optische Eig. von Gelatineblättchen, von Gummi und Dextrin,

anomale Dispersion 168 f.; neues Spectroskop, Skala für Taschenspectroskope, Umrechnung der Kirchhoffschen Spectralskala auf Wellenlängen, Brechung der Verbreiterung der Spectrallinien, Spectralbilder 169; Spectrum der Schiefbaumwolle, Spectrum des Sauerstoffs, spectralanalytische Erhebungen bezüglich der Hypothese, daß die sogenannten Elemente zusammenge-setzt seien 170 f.; Spectrum des Calciums, Eisens, Lithiums und Wasserstoffs, Natur der Spectren 172 f.; Spectren gemischter Elemente und ihrer Verbh. 173 f.; Spectren von Gasen und Dämpfen 174 f., der Entladung in Geissler'schen Röhren, Sauerstoffspectrum, Vork. heller Samstoffsolinien im Sonnenspectrum 175 f.; quantitative Spectralanalyse, Einfluß der Dichte eines Körpers auf die Masse des von ihm absorbirten Lichtes 176 f., der Lösungsmittel auf die Absorptionsspectren gelöster absorbirender Medien 177, 180; Verschiedenheit der Absorptionsspectren der Körper im festen und gelösten Zustand 177 f.; Wanklungen des Absorptionsspectrums des Safranins, spectrokopische Unters. über die Const. von Lösungen 180 f.; Spectrum des vom übermangans Kalium reflectirten Lichtes, Absorption der ultraviolettten Strahlen, ultraviolette Absorptionsspectren der Erden des Gadolinits 181 f.; Umkehrung der Spectren der Dämpfe der Metalle 182 f.; spectralanalytische Sonnenbeobachtungen, Karte des Sonnenspectrums, ultravioletter Theil des Sonnenspectrums 185 f.; Best. des optischen Drehungsvermögens von Flüssigkeiten, optisches Drehungsvermögen des Querczes 186 f., des ohlors. Natriums, spec. Rotationsvermögen des Rohrzuckers. Photographie des rothen und infra-rothen Spectrums 187 f.; chemische Wirk. der ultrarothten Strahlen, Ursache der Solarisation 188 f.; Flamme für spectralanalytische Versuche 191; Einw. auf binäre Verbh. 204; Einfluß von Borax und Borsäure auf das Rotationsvermögen des Mannits 517; Drehung des Rhamnolucits 529; Wirk. der verschiedenen Strahlen 224 f.; Entwicklung von Sauerstoff aus lebenden grünen Pflanzen im Sonnenlichte 241;

Mikrobild. in den Chlorophyllkörnern bei Ausschluss des Lichts 945; Einfluss auf das Nachreifen der Trauben 947 f.; des Sonnenlichtes auf Fäulnisorganismen 1026; Zers. der Oxalsäure im Sonnenlicht 1080; Meissapparat für das Laboratorium-Spektroskop 1095; Spectrophotometer 1097; Verh. der Bierwürze gegen polarisiertes Licht 1157; Entwicklung photographischer Bilder 1196.

ivrit: Pseudom. von Lithiophorit nach Liévril 1278.

min: Best. 972.

groin: Einfluss auf die Spectren gelöster Stoffe 177.

usterbeeren: Nachw. des Farbstoffs im Wein 1089.

strum Ibotu: Unters. der Samen 76.

sonit: Verh. gegen Citronensäure 1198.

ide: Cellulose aus dem Bast 949.

mit: Anal. 1300.

arit: Vork., Anal., sp. G., Zus. 1225.

hiophilit: Vork. 1230; Eig., Krystallf., Formel 1282; Anal. 1288.

hiophorit: Vork. 1218; Pseudom. von Liévril 1278.

hospermum Erythrorhizon: Unters. der Wurzel 977.

hium: Spectrum 172, 174; Umkehrung der Spectrallinie 182; Vork. in der Sonne 185; Best. als Phosphat 957, 1245, im Spodumen 1252 f.; Vork. 286.

hiumflamme: Eig. 160.

hiumglimmer: Best. des Lithiums, Anal. 1245 f.; sinnhaltige 1246, 1281.

hiumsulfhydrat: Bildungswärme 99.

belacrin: Nichtexistenz 958.

elia inflata: Darst. von Lobelin aus den Blättern 957; Vork. von Oel 58.

eliasäure: Vork., Darst., Lösl., Eig. 58.

elin: Darst., Salze, Eig., Verh. 957 f.; Lösl., Reactionen, Vork. 958.

atellilampe: Flammentemperatur 117. ngen: übersättigte, Gasentwicklung 1; wässrige, von einatomigen Alkoholen, Ameisensäure und Essigsäure, Spannkraft der Dämpfe 88, 89; Geruchpunkt und Dampfspannung ein-

procentiger Lösungen 55; übersättigte, Einfluss der Windrichtung und der Witterung auf die Krystallisation 57; allgemeine Eig., Einfluss der Gefäßwände auf die Uebersättigung 58; übersättigte von chlors. Kalium, salpeters. Kalium und Chlornatrium 59, 60; verdünnte, Concentration durch Dialyse 62; Lösungswärmen von Salzen 80 f., der Nitrate, Sulfate, Dithionate und andere Salze 82; thermoelektrische Eig. 135; von Salzen, Depolarisation von Metallelektroden 141; Einfluss der Lösungsmittel auf die Spectren gelöster Stoffe 177 f.; Best. des optischen Drehungsvermögens 186; spectrokopische Unters. über die Const. 180 f.

Löthrohr: Löthrohrchemie 1038; Löthrohranalyse der Zeolithe 1040.

Löthrohrblasebalg: Beschreibung 1096.

Löwenzahn: Blumennectar 952.

Loturidin: Vork. 968; Eig., optische Eig. 969.

Loturin: Vork., Eig., Lösl., optische Eig. 968.

Loturrinde: Alkaloide 968 f.

Loxopterigium Lorentii (Griesebach), siehe Quebracho colorado.

Luft: flüssige, feste 42; Temperaturfläche 68; trockene, Verhältniss der beiden sp. W. 74; Reibungscoefficient, sp. W. 75; Wärmeleitungsfähigkeit 76; Flammentemperatur der Gemische mit Leuchtgas 116; Verh. der verdünnten gegen die Electricität 155 f.; Refraction von Gasen und Dämpfen gegen Luft 165; Nachw. des Ozons 195 f.; Vork. von Wasserstoffhyperoxyd 200 f.; Vertheilung des Ammoniaks in der Atmosphäre 217; Bedeutung für Gährungen 1015; Reinigung von Organismen 1026; Vork. des organisierten Harnfermentes 1035; Best. von Ozon 1044, der Feuchtigkeit 1097; Vermehrung des Sauerstoffs in der Verbrennungsluft 1115; Kohlensäuregehalt 1142; Einw. auf die Gährung der Bierwürze 1157; siehe Gase.

Luftbäder: Beschreibung eines Thermoregulators für Luftbäder 68.

Lufttheilung: Ursache der schädlichen Wirk. 1117.

Luftpumpe: Quecksilberluftpumpe, hydrodynamische 1096.

- Luftthermometer, siehe Thermometer.  
 Lupigenin : Darst., Eig., Lösl., Verh., Ammoniakverb., Formel 981.  
 Lupine : Glycosid der Keimlinge 980 f.; Bild. von Schwefelsäure beim Keimen 946.  
 Lupinin : Vork., Darst., Eig., Lösl., Verh., Formel 981.  
 Lupinus varius : Eiweißkörper 982.  
 Lutein : vermuthliche Identität mit dem Retinapigment 1012.  
 Luteochromverbindungen : vermuthliche Existenz 274.  
 Luteokobaltsalze : Verh. gegen pyrophosphors. Natrium und Kalium, gegen pyroantimon. Kalium 278.  
 Lutidin : Oxydationsproducte 488.  
 Luzerne : Zus., Verdaulichkeit 986 f.
- Magdalaroth : Absorptionstreifen 177; siehe Naphtalinroth.  
 Magensaft : Wirk. des künstlichen 922; der Fische, Eig., Unters. 995.  
 Magensaftsäure : Unters. 995.  
 Magentaroth : Verwerthung der Rückstände der Fabrikation 1182.  
 Magisterium Bismuthi, siehe salpeters. Wismuth, basisches.  
 Magnesia : Verh. zu Wasser 118, gegen Aluminium 240; Darst. und Magnetismus der Verb. mit Eisenoxyd 265 f.; Verh. gegen citronens. Ammonium 227; als Gegengift von Arsen 1012.  
 Magnesit : Verh. gegen Citronensäure 1198.  
 Magnesium : Verbindungswärme mit Hydroxyl, Chlor, Brom und Jod 102; Anw. zu einem neuen galvanischen Element 183; Spectrum 174; Absorptionsspectrum des Dampfes 184; Vork. in der Sonnenatmosphäre 185 f.; Bedeutung für die Pflanzen 940 f.; Bild. und Anw. von Silicaten des Magnesiums 1118 f.  
 Magnesiumferrit : Darst., Zus. 265; Darst., Eig., Verh. 266.  
 Magnesiumflamme : Eig. 160.  
 Magnesiumhydrat : Zers. 118.  
 Magnesiumsalze : Erk. 1058 f.; Verh. im Boden 1144.  
 Magnesiumsulfhydrat : Bildungswärme 99.
- Magnesiumsulfat : Darst. 1177.  
 Magnet Eisen : Darst. und Eig. zweier allotropischer Modificationen 264 f.; Verh. 1198; Darst. 1261.  
 Magnet Eisenstein : Cohäsivkraft 157 f.; spezifischer Magnetismus 158; Darst. analoger magnetischer Verb. auf nassem Wege 265 f.; Reduction 1099.  
 Magnetismus : Einfluss der Magnetisirung auf die Wärmeleitung des Eisens und Stahls 78; Wärmeentbindung bei der Magnetisirung des Eisens, Thermomagnetismus 156 f.; magnetische Unters., permanenter Magnetismus des Stahls, Einfluss der Dehnung auf die Magnetisirung von Eisen, Nickel und Kobalt, Cohäsivkraft des Magnet Eisensteins 157 f.; spezifischer Magnetismus desselben, Nichteintreten der Concentration einer Eisenabkühlung am Pol eines Magnets 158.  
 Magnetkies : Verschmelzen nickelhaltigen Magnetkieses zu Kragerö 1106; Verh. gegen Citronensäure 1198; Anal., Krystallf. 1207 f.  
 Magnolit : Formel, Vork., Beimengungen 1226.  
 Mais : Unters. 947; diastatisches Ferment der Körner 1086; Aufschließung 1154.  
 Maischen : neue Methode 1158; Process, Gewg. von Prolasche 1159.  
 Malachit : Verh. gegen Citronensäure 1198.  
 Malachitgrün : Spectrum 179; Darst. 452 f.  
 Malakolith : Anal. 1249.  
 Maleinsäure-Aethyläther : Nichtbild. 712.  
 Malonsäure : Beziehung des Cyanids zu Harnsäure, Verh. gegen Harnstoff und Phosphoroxychlorid 361; Bild. 418, 528, 710.  
 Malonsäure-Aethyläther : Verh. gegen Methyljodid und Zink 713 f.  
 Malonsäureanhydrid : Nichtbild. 353 f.  
 Malons. Natrium : neutrales, Verh., Eig. Zus. 358; saures, Verh. 353.  
 Malons. Salze : Verh. gegen Harnstoff und Phosphoroxychlorid 361.  
 Malons. Silber : Verh. 353.  
 Malonylchlorid : Nichtbild. 353.  
 Maltose : Rotation, Reduktionsvermögen 924; Verh., Bild. 924 f.; Darst. aus

Stärke und Glycogen, Vork. 994; Vork. in der Bierwürze 1157.

alvenfarbstoff : Nachw. im Wein 1089. als : Einw. auf Stärkekleister 1155.

extract : Surrogat 1158 f.

amucker : Florescens 162.

andeln : süße, Basserinausscheidung 963; Fehlen eines diastatischen Fermentes 1086; bittere, Demonstration der Blausäurebildung 1072.

mdels. Ammonium : Bild. 778.

angan : Verbindungswärme mit Hydroxyl, Chlor, Brom und Jod zu Oxydulverb. 102; Vork. in der Sonnenatmosphäre 186; Scheid. von Eisen, volumetrische Best., Best. im Spiegeleisen, Abscheid. als Superoxydhydrat 1061 f.; Best. in Eisensorten und Eisenerzen, elektrolytische Best. 1062 f.; Scheid. von Kupfer 1063; Abscheid. aus dem Roheisen 1100 f.; Nachw. 1129; natürliche Manganphosphate 1280 f.

anganbronze : Darst. 1104.

angan Eisen : Verh. gegen Wasser 867; Best. des Mangans 1062; Darst. 1104.

anganers von Rengersdorf, siehe Kakohlor.

anganhyperoxyd : Einfluss auf die Salpeterbildung 222; Bildungswärme, Reduction 234; Verh. gegen Salzsäure 277.

anganhyperoxydhydrat : Bildungswärme 284; Bild. 277; Darst. 1062.

anganit : Verh. 1198; Holoëdrie 1218.

anganite : Darst., Eig., Zus. 274 f.

anganlegirungen : Unters. 1104.

anganosit : optische Eig. 1210 f.; Verh., Actversuche, Krystallf. 1211.

anganoxyd : Darst. aus Manganbromür durch Einw. von Sauerstoff 104, aus Manganjodür 105; Bild. 276; Verh. gegen Salzsäure 277.

anganoxyde : Spectrum 174; niedere, Bildungswärmen 284; Reduction 285.

anganoxydul : Bildungswärme 100; Darst. und Magnetismus der Verbindung Eisenoxyd 266; Anw., Darst. 125.

anganoxydulferrit : Zus., Darst., Eig. 66.

anganoxydulhydrat : Zersetzungswärme mit Schwefelwasserstoff 101; Bildungswärme 284.

Mangansalze : Bedeutung für die Pflanzen 940.

Mangana. Didym : Zus., Eig. 248; Nichtexistenz 250.

Mangana. Lanthan : Zus., Eig., Nichtexistenz 250.

Mangansquioxid : Darst., Reduction 1125.

Manganspath : Verh. gegen Citronensäure 1198.

Mangansuperoxydhydrat, siehe Manganhyperoxydhydrat.

Manganverbindungen : Unters. der durch Reduction von übermangans. Kalium entstehenden 275 f.

Mannit : Beeinflussung des Rotationsvermögens durch Borax und Borsäure, Verh. gegen Borax und Borsäure 517 f.; Oxydation 529; Gährung 1017, 1020; Einfluss auf die saure Reaction der Borsäure, Verh. mit Borax 1052 f. Mannitan : Vork. 976.

Maremmen : toskanische, Ursache des Borsäuregehaltes 229 f.

Mariotte'sches Gesetz : Aenderung des Vorzeichens der Abweichung der Gase vom Mariotte'schen Gesetze 48.

Markasit : Krystallf. 1205 f.; Verwachsungen mit Eisenkies 1206; siehe Strahlkies.

Marmor : cararischer, aus Italien, aus den Pyrenäen, sp. G., Wärmeleitung 77; Vork. von Ceritmetallen 245; Unters. 1269 f.; schwarzer, siehe Kohlenkalk.

Massieu'sche Function eines Körpers : Berechnung 70.

Maulbeeren : Anal. des Saftes unreifer 968.

Meconolysin : Verk., Darst., Zus., Lösl., Schmelzp., Verh. 957.

Meconin : Formel, Verh. 787.

Meconins. Baryum (dimethoxybenzol-alkohols. Baryum) : Darst., Zus. 787.

Medicamenta : Classification der Medicamenta pflanzlichen Ursprunges 952.

Meeresalge : rother Farbstoff 1018.

Meerrettig (*Cochlearia armoracia*) : Anal. der Wurzel 964 f.

Meerwasser, siehe Wasser, natürlich vorkommendes.

Mehl : Prüf. auf Mineralbestandth. 1088; Darst. von Dextrin und Traubenzucker



- Methylen : Refraction gegen Luft 165.  
 Methylen-dinitro-brenzkatechin : Darst. 777; Formel, Eig., Schmelzp., Verh. 778.  
 Methylenmethyamin : Darst., Dampfd., Formel, Platindoppelsalz, Verh. gegen Salzsäure 437.  
 Methylenmononitro-brenzkatechin : Bild., Darst. 777; Formel, Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 778; Darst. 969.  
 Methyleisigäther, siehe Essigsäure-Methyläther.  
 Methyleugenol : Oxydation 788.  
 Methylfluorescein : Darst., Lösl., optische Eig. 1186.  
 Methylferulasäure (Dimethylkaffeesäure): Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Basicität, Salze 801.  
 $\alpha$ -Methylglutarsäure : Const., Darst., Lösl., Schmelzp., Salze 721.  
 Methylguanidin : vermuthliche Bild. 327.  
 Methylharnstoff (Mercurialharnstoff) : Darst., Eig. und Zus. des salpetersauren 486.  
 Methylhexylcarbinol, siehe Octylalkohol, secundärer.  
 Methylhexylketon : Bild., Siedep. 530; Darst. 862.  
 Methyl-p-homosalicylaldehyd : Zus., Siedep., Eig., Lösl. 623.  
 Methylhydrocinnameln, siehe Methylbenzyleisigsäure-Benzyläther.  
 Methylisocamylketon : Bild. 728; Darst. 780.  
 Methylisobutylglycerinsäure : Bild., Zus. 729; Darst., Eig., Lösl., Verh., Salze 780.  
 Methylisopropylketon : Bild. 648.  
 Methyljodid : Verh. eines Gemenges mit Amylen gegen Bleioxyd 868, gegen Brom 868.  
 Methylkreosol : Formel, Siedep. 766.  
 Methylnitrochinon : Bild. 319.  
 Methylxybuttersäure : Darst., Salze, Eig. 705.  
 $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Oxybuttersäure : Nichtbild. 717.  
 $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxybuttersäure : Nichtbild. 717.  
 Methylxybuttersäure-Aethyläther : Darst. 705.  
 Methylxybuttersäure-Methyläther : Bild. 705.  
 Methylxyisophtalsäure : Eig., Schmelzp., Verh. 858.  
 Methyl- $\alpha$ -Oxyisophtalsäure : Darst. 857.  
 Methyl-o-oxyphenylacrylsäure : Verh. gegen kohlena. Natrium 582.  
 Methyl-o-oxyphenylangelicasäure : Verh. gegen kohlena. Natrium 582.  
 Methyl-o-oxyphenylcrotonsäure : Verh. gegen kohlena. Natrium 582.  
 Methylphenylnitrosoamin : Reductionsproduct 469.  
 Methylpropyläthylbenzol : Darst., Siedep., Eig. 895.  
 Methylpropylcarbinol : Vork. 513.  
 Methylpropylcarbinoljodür : Bild., Verschiedenheit der daraus erhaltenen Capronsäure von Diäthyleisigsäure 874.  
 Methylpropyleisigsäure : Darst. 723; Siedep., sp. G., Eig., Salze 724 f.  
 Methylpropyleisigsäure-Aethyläther : Siedep. 874; Siedep., sp. G., Eig. 724.  
 Methylpropylketon : Verh. 692.  
 Methylquecksilber : elektrische Leitung 149.  
 Methylsalpetrige Säure : Darst., Formel, Eig., Lösl., Verh., Silber Salz 692.  
 Methylsulfid : Bild. 856.  
 Methylsulfo Säure : Bild. 684.  
 Methyltaurin : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 838; Chloroplatinat, Verh. 839.  
 Methyltaurocyamin : Darst., Formel, Eig., Verh., Lösl., Salze 839.  
 Methylthioglycolsäure-Aethyläther : Darst., Salze, Verh. 685.  
 Methylthioharnstoff : Verb. mit Silber 856.  
 Methylthioharnstoffjodhydrat, siehe jodwasserstoffs. Methylthioharnstoff.  
 Methyl-o-tolylnitrosoamin : Reductionsproduct 469.  
 Methyluraminchloroplatinat : Krystall 851.  
 Methylvanillin, siehe Veratrylaldehyd.  
 Methylviolett : Absorptionsspectrum 178, 180; Sulfosäuren 1180 f.; Bild. aus Dimethyl- und Methylanilin, Darst. von Hofmann violett 1181 f.  
 Miargyrit : Unters. 1209.  
 Mikroklin : Schmelzbarkeit 1260.  
 Mikrolithe : Darst. 1261.  
 Mikrosummit : Anal. 1240 ff.; Verh., Eig., Formel 1242 f.; Krystallf. 1241.  
 Mikrotasimeter : Beschreibung 67.

- Meh** : Abscheidung des Eiweißes 983; saure Gährung 1081; Prüf. auf Glycerin 1074; Best. des Zuckers 1077 f.; Best. von Fett und Casein 1092 f.; Conservirung 1144; Vork. von Sulfaten und Sulfocyaniden in der Kuhmilch, Bild. von Schwefelwasserstoff beim Kochen der Milch, Gerinnung, Umwandl. der Albuminkörper der Milch in Fette, Milchproben, Apparate zur Werthbestimmung 1145; Conservirung 1146.
- Milchsäure** : relative Affinität, Entseihung von Kali, Natron und Ammoniak aus ihren ameisens. und dichloressigs. Salzen durch Milchsäure 29; Bild. 376; (Gährungsmilchsäure) Bild. 524; Verh. 672; Vork. 969; im Blut 985 f.; Vork., Entstehung, Verh. 998 f.; Entstehung 1017; Verh. 1024; Gewg. 1186; Einfluss auf das Verh. von Stärke gegen Maltz 1155; Vork. in umgeschlagenen Weinen 1161.
- Milchsäurebutylchloralid** : Darst., Formel, Eig., Siedep., Verh. 689.
- Milchsäureferment** : 1081 f.; vermuthliche Identität mit *Mycoderma aceti* 1082; Vork. im Bier 1157.
- Milchsäuretrichloräthylidenäther** : Const., Darst., Siedep. 697.
- milch. Calcium** : Propionsäuregährung, Spaltpilz 1021.
- Milchsucker** : Unters. 920 f.; Vork. im Harn 1002; Schizomycetengährung 1018; Bedingungen der sauren Gährung 1081; Best. nach Fehling 1075 f.; Best. in der Milch 1077.
- is** : Eiweißkörper 995; Charkot'sche Krystalle 1004.
- Moerbsäure** : Vork., Darst., Eig. 1086.
- Mosenrinde** : Werthbest. 1086.
- Mineralien** : Best. der Dichte 24; mechanische Trennung, mikroskopische Unters. 1040; Verh. gegen organische Säuren 1197 f.; erste Quelle der Baryum- und Strontiumverbindungen, atomistische Structur 1199; Vork. der die Gangmineralien zusammensetzenden Elemente in den Mineralien der Silicatgesteine 1281; siehe Gesteine, Mineralöle, siehe Oele, mineralische.
- Mineralsäuren** : Nachw. freier in Salzen 1039 f.; Erk. freier Mineralsäuren 1120.
- Mineralwässer** : Best. der freien und halbgebundenen Kohlensäure 1297; Nomenclatur 1801 f.; siehe Wasser, natürlich vorkommendes.
- Modellirthon** : Ersatz, siehe Plastilina.
- Moderateurlampe** mit Rapsöl : optische Grade 68; siehe Apparate.
- Moleküle** : Distanz der Wassermoleküle 9; Berechnung der Geschwindigkeit 70.
- Molekularmagnete** : Wärmeentwicklung in Folge der Drehung derselben bei der Magnetisirung des Eisens 156.
- Molybdän** : Vork. in der Sonne 185.
- Molybdänblei** : atomistische Structur 1199.
- Molybdänglanz** : Verh. 1198.
- Molybdänsäure** : als Reagens auf Alkalioide und Phenol 1069.
- Molybdänsäure-Anhydrid** : Elektricitätsleitung und Elektrolyse 148.
- Molybdäns. Ammonium** : Verh. gegen Salzsäure 215; Zus. und Bild. des aus salpetersäurehaltiger Lösung sich absetzenden Niederschlages 300; Zus. des Niederschlages mit Phosphorsäure 1048.
- Molybdäns. Didym** : Zus., Eig. 248.
- Molybdäns. Lanthan** : Zus., Eig. 250.
- Monoätherschwefels. Kalium** : aus Gallussäure, Zus., Darst., Eig., Lösl., Verh. 542.
- Monoäthylbensamid** : Eig. 387.
- Monoäthylbensamidjodhydrat** : Darst. 387.
- Monocamidobrenskatechin** : Darst., salzs. Verb., Verh. 554.
- Monocamine** : Verh. gegen Asoxybenzid 1182; siehe Amine.
- Monobenzoylornithin** : Darst., Formel, Eig., Schmelzp., Lösl., Salse, Verh. 882.
- Monobromacetamid** : Darst., Schmelzp., Lösl. 677.
- Monobromäthylenchlorür** : Bild., Bild. eines Isomeren, Siedep., sp. G. 412.
- Monobromäthyltoluol** : Bild., Structurformel 420.
- Monobromalisanin** : Darst., Lösl., Schmelzp., Eig. 604.
- Monobromallylisopropylalkohol** : Eig., vermuthliche Bild. 627.
- Monobrom-o-amidoanisol (Monobrom-o-anisidin)** : Chlorhydrat 546.

- Monobrom-m-Amidosulfobenzensäure** : Darst., Bild., Formel, Eig., Lösl., Verh., Salze 840 f.  
**Monobrom-o-aminidin**, siehe Monobrom-o-amidoanisol.  
**Monobrombenzol** : Verh. gegen Schwefelsäuremonochlorhydrin 417.  
**Monobromcampher** : Krystallf. 650.  
**Monobromdiamidobenzolsulfosäure** : Formel, Darst., Eig., Lösl., Verh., Verbb., Salze, Diazoverbindung 844.  
**Monobromdimethylanilin** : Verh. gegen Bromwasserstoff 467.  
**Monobromdinitrobenzol** : Verh. gegen Natronlauge 424.  
**Monobromdinitrocymol** : Darst., Schmelzp., Eig. 435.  
**Monobromessigsäureäther** : Bild., Verh. 676 f.  
**Monobromguanidin** : Zus., Darst., Eig., Verh. 848.  
**Monobromhexylen** : Verh. gegen alkoholisches Kali 379; Oxydationsproducte, Verh. gegen verdünnte Schwefelsäure 416.  
**Monobromhexylendibromür** : Bild. 416.  
**Monobromhydrin** : des Quercitins, vermuthliche Bild., des Quercitins, Darst. 529.  
**Monobrommalonsäure** : Darst., Eig., Salze, saurer Aethyläther 702.  
**Monobromnaphthalinsäure** : Darst. 655.  
**Monobrom-o-nitroanisol** : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Redactionsproduct 546.  
**Monobromnitrophenanthren** : Darst., Zus., Eig., Schmelzp. 424.  
**Monobromnitrophenole** : zwei isomere, Bild. aus Monobromdinitrobenzol, Trennung, Schmelzp., Lösl. 484.  
**Monobrom-o-nitrophenol** : Umwandl. in Monobrom-o-nitroanisol 546.  
**Monobromnitrophenolbaryum** : Zus., Eig. 484.  
**Monobromnitrophenolcalcium** : Zus., Eig. 484.  
**Monobromnitrophenolnatrium** : Zus., Eig., Lösl. 484.  
**Monobromnitrophenolsilber** : Zus., Eig. 484.  
**Monobromnitro-o-toluidin** : Darst., Eig., Schmelzp. 888.  
**m-Monobrom-m-nitro-p-toluidin** : Identität der Körper verschiedener Darst. 888.  
**Monobromphenanthren** : Hlg., Oxydationsproduct, Const. 423.  
**Monobromphenoldisulfosäure** : Darst., Zus., Lösl., Verh. 544; Salze 545.  
**Monobromphenoldisulfosäure Kalium** : Darst., Eig., Krystallf. 544; Darst. 847.  
**Monobrompseudocumenol** : Darst., Eig., Schmelzp., Siedep., Verh. 583.  
**Monobrompyroschleimsäuren** : Bild. zweier isomeren, Schmelzp., Lösl., Eig., Verh., Const. 720.  
**Monobromundecylensäure** : vermuthliche Bild. 786.  
**Monobrom-m-xylenol** : Zus., Darst., Eig., Verh. 579.  
**Monobrom-p-xylenol** : Darst., Eig., Schmelzp. 581.  
**Monobromxylol** : Siedep., Verh. 854.  
**Monobrom- $\alpha$ -m-xylol-sulfosäure** : Salze, Chlorid, Amid, Formel, Darst., Lösl., Const. 854 f.  
**Monobrom- $\beta$ -m-xylolsulfosäure** : Darst., Schmelzp., Eig., Const. 855.  
**Monohutylamin** : Bild. 442.  
**Monochloracetanilid** : Nichtexistenz 620.  
**Monochloraceton** : Darst. 626.  
**Monochloracetylen** : Bild., Verh. gegen Brom, beim Erhitzen, gegen ammoniakalisches Kupferchlorür und Chlorsilber 414.  
**Monochloracetylentetrabromid** (Monochlortetrabromacetylen) : Darst., Schmelzp. 414.  
**Monochloräthylacetamid** : Formel, Darst., Eig., Lösl., Verh. 678.  
**Monochloräthylen** : Bild. 412.  
**Monochloralkalin** : Darst., Lösl., optische Eig., Verh., Eig., Schmelzp. 643.  
**p-Monochloralphenatolylsäure** : Schmelzp. 418.  
**Monochlorangelactinsäure** : Salze, Eig. 619; Verh. 620.  
**Monochlorangelactinsäure-Aethyläther** : Siedep., Verh. 619.  
**Monochlorangelactinsäureamid** : vermuthliche Bild. des Ketons 619.  
**Monochlorangelactinsäure-Isobutyläther** : Siedep. 619.  
**Monochlorangelicasäure** : Schmelzp., Lösl. 620.  
**Monochlorangelicasäure-Aethyläther** : Darst. 620.  
**Monochlorbenzol** : Bild. 384; Verh. gegen Schwefelsäuremonochlorhydrin 416.  
**p-Monochlorbenzylalkohol** : Schmelzp. 418.

- p-Monochlorbenzylamin** : Eig. 418.  
**p-Monochlorbenzylbromid** : Darst., Schmelzp., Derivate 418.  
**Mono-p-chlorbenzylbromid** : Schmelzp. 418.  
**p-Monochlorbenzylchlorid** : Schmelzp., Eig., Lösl. 418.  
**Mono-p-Chlorbenzylchlorid** : Schmelzp. 418.  
**p-Monochlorbenzylcyanid** : Schmelzp. 418.  
 **$\beta$ -Monochlorbuttersäure** : Darst., Aethyläther 708 f.  
**Monochlorcrotonaldehyd** : Bild. 619.  
**Monochlorcrotonamid** : Bild., Schmelzp., Eig. 617.  
**Monochlorcrotonsäure** : Bild. 619.  
**Monochlorcrotonylharnstoff** : Darst., Zus., Lösl., Schmelzp. 618.  
**Monochlorcuminäure**, siehe Monochlorpropylbenzoesäure.  
**Monochlordiallyl** : Umwandl. in Dialylen, Eig., Darst., Verh. 379.  
**Monochlordiallyltetrabromür** : Darst. 880.  
**Monochlordibromoxyvaleriansäure** : Darst., Schmelzp., Lösl. 619.  
**Monochlordibromoresorcin** : Darst., Zus., Lösl., Eig., Schmelzp., Verh. 557.  
**Monochlordimethylresorcin** : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. gegen Chlor 555.  
**Monochlordinitrobenzol** : Verh. gegen Ammoniak 329.  
 **$\alpha$ -Monochlordinitrobenzol** : Umsetzungen 432 f.  
**Monochlor-o-dinitrobenzol** : Verh. gegen Aethylamin, gegen p-Toluidin 433.  
 **$\alpha$ -Monochlor-o-dinitrobenzol** : Schmelzp., Verh. gegen Kaliumsulfhydrat 431.  
 **$\beta$ -Monochlor-o-dinitrobenzol** : Schmelzp., Verh. gegen Kaliumsulfhydrat 431.  
**Monochlordinitrocymol** : Zus., Darst., Krystallf., Eig., Schmelzp. 435.  
**Monochloressigsäure** : Entziehung von Kali, Natron und Ammoniak aus ihren monochloressigs. Salzen durch Trichloressigsäure, relative Affinität 29; thermochemisches Verh., Lösungswärme 95; Bild. 371, 708.  
**Monochloressigsäure-Aethyläther** : Verh. gegen Natriumthioacetanilid 328.  
**Monochloressigs. Natrium** : Darst., Verh. 686.  
**Monochlorguanidin** : Darst., Eig., Verh. 349.  
**Monochlorhydrin** : Bild. und Siedep. eines Isomeren 525; des Quercitans, Bild. 529; des Quercits, Zus., Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 528.  
**Monochlorimidoangelicasäureamid** : vermuthliches, Bild., Lösl., Schmelzp., Verh. 619.  
**Monochlorisobuttersäure-Aethyläther** : Darst., Eig., Siedep., sp. G., Verh. 704.  
**Monochlorjod** : Verh. gegen Aethylen 412.  
**Monochlornitroanilin** : Bild., Schmelzp. 484.  
**Monochlornitrobenzolsulfhydrat** : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. gegen Schwefelammonium 481.  
**Monochlornitrophenyläthylamin** : Zus., Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 433.  
**Monochlornitrophenyl-m-phenylendiamin** : Darst. 433 f.; Eig., Schmelzp., Lösl. 484.  
**Monochlornitrophenylsulfhydrat** : Zus., Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. gegen Schwefelwasserstoff 481 f.  
**Monochlornitrophenylsulfid** : Zus., Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 481.  
**Monochlornitrophenyl-p-tolylamin** : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Lösl. 433.  
**Monochlornitrophthalsäure** : Bild. 420.  
**Monochlornitrosalicylamid** : Formel, Eig., Schmelzp., Lösl., Metallverbindungen 763.  
**Monochlorphenanthren** : Darst., Eig., Verh. 421.  
**Monochlorphenol** : Neutralisationswärme durch Natron 96.  
**Monochlorphtalsäure** : Bild. 420.  
**Monochlorpropylbenzoesäure** (Monochlorcuminäure) : Const., Darst., Verh. gegen Natriumamalgam 420.  
**Monochlorresorcin** : Darst., Lösl., Eig., Schmelzp., Siedep., Verh. 556 f.  
**Monochlorsalicylsäure** : Bild., Salze 762 f.; Aether, Amid 763.  
**Monochlorschwefelsäure** : Einw. auf Sulfobenzid 861.  
**Monochlorsulfobenzid** : Darst., Formel, Schmelzp., Eig., Lösl. 859.  
**Monojodaceton** : Bild. 626.  
**Monojodacet-o-toluid** : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 450.  
**Monojodanilin** : Bild., Schmelzp. 464.  
**Monojod-m-nitroanilin** : Bild. 450.  
**Monojod-p-nitroanilin** : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 450.

**Monobrom-m-Amidosulfobenzolsäure** : Darst., Bild., Formel, Eig., Lösl., Verb., Salze 840 f.  
**Monobrom-o-anisidin**, siehe Monobrom-o-amidoanisol.  
**Monobrombenzol** : Verb. gegen Schwefelsäuremonochlorhydrin 417.  
**Monobromcampher** : Krystallf. 650.  
**Monobromdiamidobenzolsulfosäure** : Formel, Darst., Eig., Lösl., Verb., Verbb., Salze, Diazoverbindung 844.  
**Monobromdimethylanilin** : Verb. gegen Bromwasserstoff 467.  
**Monobromdinitrobenzol** : Verb. gegen Natronlauge 424.  
**Monobromdinitrocymol** : Darst., Schmelzp., Eig. 485.  
**Monobromessigsäureäther** : Bild., Verb. 676 f.  
**Monobromguanidin** : Zus., Darst., Eig., Verb. 348.  
**Monobromhexylen** : Verb. gegen alkalisches Kali 379; Oxydationsproducte, Verb. gegen verdünnte Schwefelsäure 416.  
**Monobromhexyldibromür** : Bild. 416.  
**Monobromhydrin** : des Quercitans, vermuthliche Bild., des Quercits, Darst. 529.  
**Monobrommalonsäure** : Darst., Eig., Salze, saurer Aethyläther 702.  
**Monobromnaphthalinsäure** : Darst. 655.  
**Monobrom-o-nitroanisol** : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Reductionsproduct 546.  
**Monobromnitrophenanthren** : Darst., Zus., Eig., Schmelzp. 424.  
**Monobromnitrophenole** : zwei isomere, Bild. aus Monobromdinitrobenzol, Trennung, Schmelzp., Lösl. 484.  
**Monobrom-o-nitrophenol** : Umwandl. in Monobrom-o-nitroanisol 546.  
**Monobromnitrophenolbaryum** : Zus., Eig. 484.  
**Monobromnitrophenolcalcium** : Zus., Eig. 484.  
**Monobromnitrophenolnatrium** : Zus., Eig., Lösl. 484.  
**Monobromnitrophenolsilber** : Zus., Eig. 484.  
**Monobromnitro-o-toluidin** : Darst., Eig., Schmelzp. 383.  
**m-Monobrom-m-nitro-p-toluidin** : Identität der Körper verschiedener Darst. 383.

**Monobromphenanthren**  
 tionsproduct, Const  
**Monobromphenoldiol**  
 Zus., Lösl., Verb. 5  
**Monobromphenoldisulf.**  
 Eig., Krystallf. 544  
**Monobrompseudocum.**  
 Schmelzp., Siedep.  
**Monobrompyroschleim**  
 zweier isomeren,  
 Eig., Verb., Const  
**Monobrompseudocum.**  
 Bild. 786  
**Monobrom-m-xylene**  
 Eig., Verb. 579.  
**Monobrom-p-xylene**  
 Schmelzp. 581  
**Monobromxytol** :  
**Monobrom-α-m-x**  
 Chlorid, Amid  
 Const. 854 f.  
**Monobrom-β-m**  
 Schmelzp. 1  
**Monobutylam.**  
**Monochlorac.**  
**Monochlorac.**  
 Brom, 1  
 niakalisc  
 silber 4  
**Monochlo.**  
 chlort  
 Schmelzp.  
**Monoch.**  
 Eig.,  
**Monoc.**  
**Monoc.**  
 sch.  
**p-Mo**  
 41  
**Mon.**  
 6  
**Mo**  
 8  
**Mo**  
 1  
**M.**  
 7  
**M.**  
 M  
 M  
 J.  
**p-M**



- Monojod-o-toluidin : Eig., Schmelsp., Darst., Lösl., Verh., Salze, Const. 451.  
 Monomethylamin : Verh. 1185; Einfluss auf die Violettbild. aus Dimethyl- und Methylanilin 1181.  
 Monomethylanilin : Anw. zur Darst. von Violett, Darst., Siedep. 469.  
 Monomethylhydrotoluchinon : Bild. 576; Schmelsp., Siedep., Lösl., Eig., Verh. 577.  
 Monomethylkaffeesäure, siehe Isoferulasäure.  
 Monomethyl- $\alpha$ -naphtylamin : Darst., Eig., Lösl., Verh., Platinsalz 478.  
 Monomethyl-m-toluidin : Eig., Siedep. 469; Darst. 470.  
 Monomethyl-o-toluidin : Darst., Siedep., Verh., Acetylderivat 469, 475; Darst. eines Farbstoffes 469; Platindoppelsalz, Acetylderivat 475; Einfluss auf die Violettbild. aus Dimethyl- und Methylanilin 1181.  
 Monomethyl-p-toluidin : Darst., Siedep. 470.  
 Monomethylprotocatechusäure : isomere, siehe Isovanillinsäure.  
 Monomethyl-p-toluidin : Verh. bei der Violettbild. aus Dimethyl- und Methylanilin 1181.  
 Mononitrobenzoesäure : Verbindungs- wärme mit Natron 95.  
 Mononitrobrenskatechin : Darst. 558; Eig., Lösl., Schmelsp., Verh., Salze 554.  
 Mononitro-o-chloranisol : Darst., Zus., Lösl., Eig., Schmelsp. 558.  
 Mononitrodesoxybenzoin : Darst., Formel, Schmelsp., Lösl., Reduktionsproduct 538.  
 Mononitro- $\eta$ -Dichlornaphtalin : Verh. gegen Phosphorpentachlorid 421.  
 Mononitrodimethylhydrochinon : Darst., Lösl., Schmelsp. 565; Eig., Verh. gegen Chlor 566.  
 Mononitrodiphenylamin : Zus., Darst., Eig., Schmelsp. 458; Verh., Vork. 459.  
 Mononitrodiphenylnitrosoamin : Darst., Lösl., Schmelsp., Verh. 458; Verh. gegen Brom 459.  
 Mononitroheptylsäure : Krystallf., Verh., Schmelsp., Baryumsalz 642 f.; Verh. 648.  
 m-Mononitrophenol : thermochemisches Verh. 96.  
 o-Mononitrophenol : thermochemisches Verh. 96.  
 p-Mononitrophenol : thermochemisches Verh. 96.  
 Monooxyanthrachinon : Nichtbild. von Oxyulfosäuren 662.  
 Monooxyanthrachinoncarbonsäure : Darst., Formel, Eig., Lösl., Verh., Schmelsp. 816; Reactionen 817.  
 Monooxyanthrachinonsulfosäure : Darst., Lösl., Eig., Salze, Verh. 663.  
 $\alpha$ -Monooxyanthrachinonsulfosäure : Bild. 660; Darst., Reactionen, Verh., Formel, Baryumsalz 661 f.  
 $\beta$ -Monooxyanthrachinonsulfosäure : Bild. 660; Darst., Reactionen, Verh., Formel, Baryumsalz 661 f.; Verh., Darst. 664.  
 Monophenylarsenchlorür : Darst. 867; Siedep., Eig., Verh., Bild. 868.  
 Monophenylarsenoxyd : Verh. 869.  
 Monophenylarsinsäure : Darst., Formel, Eig., Schmelsp., Anhydrid, Verh., Salz 868.  
 Monophenyldiäthylarsen : Darst., Eig. 868.  
 Monophenylothioharnstoff : Bild. 615.  
 Monophenytriäthylarsoniumchlorid : Darst., Eig. 868.  
 Monophenytriäthylarsoniumjodid : Darst., Schmelsp., Verh., Chloroplatinat 868.  
 o-Monotylarsenchlorür : Formel, Eig., Siedep., Verh. 870.  
 p-Monotylarsenchlorür : Schmelsp., Siedep. 870.  
 o-Monotylarsenoxyd : Darst., Eig. 870.  
 p-Monotylarsenoxyd : Darst., Schmelsp., Verh. 870.  
 o-Monotylarsentetrachlorid : Formel, Eig. 870.  
 p-Monotylarsentetrachlorid : Eig. 870.  
 Monotylarsinsäuren : Lösl. 870.  
 o-Monotylarsinsäure : Eig., Schmelsp., Silbersalz 871.  
 p-Monotylarsinsäure : Eig., Verh., Silbersalz 871.  
 Monotyliarnstoff : Bild., Eig., Zus. 858.  
 Morin : Darst. 1194.  
 Morin-Thonerde : Fluorescenz der Lösung 162.  
 Morphin : Absorptionsspectrum 871; Reaction 878; Verh. 891; Verh. in Leichenbestandth., Reactionen 1064 f.  
 Mosandrit : Krystallsystem 1278.

Isosandrum : Verk., Aequivalentgewicht, Identität mit Terbium 262.  
 kost : Conservirung 1161; Gährung in Cementkessern, Lüften 1162 f.  
 kostwage : Beschreibung 1090.  
 kucin : Verh. 1094.  
 kockt : Begriff, Verk., Formel 1276; Anal., sp. G., Schmelzp. 1277.  
 neobromsäure : Darst. 709; Schmelzp., Salze, Verh. 710.  
 neobromsäure-Aethyläther : Zus., Darst., Eig., Krystallf., Schmelzp., Lösl., Verh. 710 f.  
 uconsäure : Bild. 710.  
 neor circinelloides : Wirk. 920; Verh. 1016.  
 neor mucedo : Verh. 1016; Wirk. auf stickstoffhaltige Nährlösungen 1022.  
 neor racemosus : Einw. auf stickstoffhaltige Nährlösungen 1022.  
 neor spinosus : Verh. gegen Rohrzucker 1016.  
 illerin, siehe Krennerit.  
 nrexidprobe : des Theobromins 872.  
 nrexoln : vermuthliche Bild. 852.  
 nscarin : Unters. 871; Antidot 894.  
 nselkalk : Bedeutung der Silicate des Muschelkalkes für die Bodenbildung 1142; Unters. 1289 f.  
 nscovit : Verh. 1198.  
 nskelfleisch : Inosit 923; Fäulniß 1080.  
 nskeln : Verh. des Glycogens 986; Gehalt an Harnstoff 994 f.  
 nstterkorn : Darst. von Ergotin 914.  
 noderma aceti : (Essigmutter) Einw. auf stickstoffhaltige Nährlösungen 1022; Cellulose 1080; vermuthliche Identität mit Milchsäureferment 1082.  
 noderma vini : Einw. auf stickstoffhaltige Nährlösungen 1022.  
 nsein : Verk. 982.  
 nrois acris : flüchtiges Oel der Blätter 982 f.

brlösungen für Pilze : Wirk. der Pilze auf stickstoffhaltige 1022.  
 ryagit : Krystallf. 1204.  
 rnung : Einfluß auf die Knochenbildung 987.  
 rungsmittel : Verbrennungswärme 86; Verk. von Phenol 1078; Gesetze

über den Verkehr mit Nahrungsmitteln 1161.  
 Nahrungsmittel, animalische : Conservirung 1144; Sulfate und Sulfoeyanide in der Milch, Geruch gekochter Milch, Milchgärung, Umwandl. der Albuminkörper der Milch und des Käses in Fette, Milchproben, Werthbestimmungsapparate für Milch, Butter 1145 f.; Conservirung von Milch, Butter, Fischen und Fleisch 1146.  
 Nahrungsmittel, vegetabilische : Conservirung 1144.  
 Nakrit : Nomenclatur, Anal. verwandter Substanzen 1268 f.  
 Napellin : Darst., Unters. 904.  
 Naphtalin : Dampfspannung 40; elektrische Leitung 149; Verh. gegen Chlor, Verbb. mit Chloral, Verh. eines Gemisches mit Chloral und Chloroform gegen Schwefelsäure 391; Chlorderivate 420; Verh. mit Dipikrylamin, Bild. 466 f.; Verh. gegen Benzolsulfochlorür 859; Oxydation 1184; Verh. 1166; Gewg. 1172 f.  
 $\beta$ -Naphtalindiamin : ist eine Ortheverbindung 327.  
 Naphtalin- $\alpha$ -Monochlordinitrobenzol : Darst., Schmelzp. 482; Lösl., Zers. durch Basen 438.  
 Naphtalinroth : Fluorescenz 161; Absorptionsspectrum 178 f.  
 Naphtalinsäure : Bromirung 654 f.  
 $\beta$ -Naphtalinsulfosäure : Nitrirung 856.  
 $\beta$ -Naphtalintetrachlorid : Schmelzp., vermuthliche Nichtexistenz 391.  
 $\beta$ -Naphtamidin : Eig. 841.  
 $\beta$ -Naphtamidinchlorhydrat : Zus., Darst., Eig. 841.  
 $\beta$ -Naphtimidoäthyläther : Darst., Eig. 840.  
 $\beta$ -Naphtimidoisobutyläther : Eig., Schmelzp. 841.  
 $\beta$ -Naphtimidoisobutylätherchlorhydrat : Zus., Verh., Zers. 841.  
 $\alpha$ -Naphtochinon : Umwandl. in ein Dichinon und ein Dichinol 654.  
 $\beta$ -Naphtochinon : Darst., Verh. 658 f.  
 $\beta$ -Naphtotsäureamid : Bild., Schmelzp., Verh. 840; Bild. 841.  
 $\alpha$ -Naphtol : Verh. gegen p-Diazobenzolsulfosäure 487; Aetherbild. 588; Umwandl. in Dibromnaphtochinon 654; Farbstoffe mit Diazoverbb. 1188.



- $\beta$ -Naphtol** : Verb. gegen Diazonaphthionsäure 488; Farbstoffe aus Diazophenolen und Disulfosäuren des  $\beta$ -Naphtols 1182 f.; Farbstoff mit Diazoverbb. 1183.
- $\alpha$ -Naphtolsulfosäure** : Farbstoffe mit Diazoverbb. 1183.
- $\beta$ -Naphtolsulfosäure** : Verb. gegen Salpetersäure-Diazobenzol 488; Farbstoffe mit Diazoverbb. 1183.
- $\beta$ -Naphtonitril** : Verb. gegen Salzsäure und Alkohol 340.
- Naphtopikrinsäure**, siehe Trinitronaphtol.
- Naphtylamin** : Elektrolyse und Leitung 149; Verb. gegen Chlorjod 451; Verb. mit Quecksilberchlorid 452; Bild., Acetylverbindung 472; Verb. gegen Eisessig 474; Einw. auf Cholesterin 1007.
- $\alpha$ -Naphtylamin** : Einw. auf Cholesterylchlorid 469 f.; Darst., Methylderivate 472 f.; Verb. gegen sahs. Naphtylamin 473.
- Naphtylarinsäure** : Darst., Eig., Formel, Schmelzp. 867.
- Naphtylphosphorochlorid** : Verb. 866 f.
- Naphtylphosphorige Säure** : Darst., Formel, Lösl., Schmelzp. 866 f.
- Narcein** : Reaction 1081.
- Narcotin** : Reactionen 1081.
- Natrium** : Verbindungswärmen mit Hydroxyl, Chlor, Brom und Jod 102; Verb. bei der Spectralanalyse 173; Spectrum 174; Absorptionsspectrum 182 f.; in Pflanzen 949 f.; Best. im Salpeter 1056; Trennung von Kalium 1057; Verhältnisse zum Silicium im Ultramarin 1178.
- Natriumacetylcyamid** : Eig., Verb. 343.
- Natriumäthylat** : Darst., Anw. 520; Einw. auf Dibromvinyläthyläther 521.
- Natriumamalgame** : reducirende Wirk. 194 f.
- Natriumcampher** : Verb. 649.
- Natriumcyanamid (Natriumcyanid)** : Verb. gegen Säureanhydride 343, gegen Kohlensäure 344.
- Natriumflamme** : Eig. 160.
- Natriumhydrat** : Neutralisationswärme 94; Verb. zu Wasserstoffhyperoxyd 198 f.; Bild. 199; siehe Natron.
- Natriumhyperoxyd** : Verb. mit Wasserstoffhyperoxyd 199.
- Natriumhyperoxydhydrat** : Bild. 198 f.; Verb. 199.
- Natriumnitrobutylen** : Darst., Eig., Verb. 430.
- Natriumoxyd** : Verb. gegen Jod 104.
- Natriumplatinchlorid**, siehe Chlornatriumchlorplatin.
- Natriumsulfantimoniat**, siehe sulfantimons. Natrium.
- Natriumsulfhydrat** : Bildungswärme 94.
- Natriumtetroxyd** : vermuthliche Bild. 199.
- Natriumthioacetanilid** : Verb. gegen Menochloressigäther 328.
- Natriumverbindungen** : Leitungswiderstand verdünnter Lösungen 141 f.
- Natrolith** : Verb. 1198.
- Natron** : Aufnahme von Wasser aus wasserhaltigem Chlorcalcium 15; Volumänderung bei der Neutralisation durch Säuren 27; Darst. aus Soda, Darst. 1128; siehe Natriumhydrat.
- Natronalaun**, siehe schwefels. Aluminium Natrium.
- Natronwasserglas** : Anw. zum Carbonsiren von Pflanzenfaser 1173.
- Nectar** : der Blumen, Zuckergehalt 952.
- Nepenthes gracilis** : Ferment 1037.
- Nepenthes hybrida** : Ferment 1037.
- Nephelin** : Mineralien der Nephelingruppe 1240 f.; künstliche Darst., Verb. gegen Pyroxen 1261; siehe Feldspathe.
- Nephelinbasalt**, siehe Basalt (Nephelin).
- Neudorfit** : Begriff, Vork., Formel 1276; Anal., sp. G., Schmelzp. 1277.
- Neurin** : Fehlen in der Hefe 1078.
- Neutralisation** : Volumänderungen bei der Neutralisation von Kali, Natrium und Ammoniak durch Säuren 27.
- Neutralisationswärme** : Abhängigkeit von der Temperatur 81.
- Nickel** : magnetisches Verb. 166, 167; Spectrum 174; Vork. in der Sonnenatmosphäre 185 f.; Legirungen mit Arsen 281 f.; Reduction der Oxyde 285; elektrolytische Best. 1063 f.; Trennung von Kupfer 1063, von Zink 1064; Best. des Kohlenstoffs im künstlichen 1065; Best. in Legirungen 1066; Gewg. aus Garnierit 1105 f.; Verschmelzen nickelhaltigen Magnetkieses zu Kragerö, Anal. von Gulmnickel, Vernickelung 1106; Darst. von Nickel-

ammoniumsulfatlösung für Vernickungen, Eig. des kohlenstoffhaltigen 1106; Vork. 1227; Fabrikation aus Garnierit 1270; Legierungen mit Eisen 1315.

ekelarsenür : Darst., Zus., Eig. 281 f. ekeloisen (Tänit) : Darst. 1815.

ekelers, Neu-Kaledonisches, siehe Garnierit.

ekelferrit : Darst., Zus., Eig. 266.

ekeloxyd : Verh. gegen Cyankalium 232.

ekeloxydoxydul : Darst., Krystallf., Eig., Verh. 283.

ekeloxydul : Bildungswärme 100; Darst. und Magnetismus der Verh. mit Eisenoxyd 266; Bild. 283.

ekeloxydulhydrat : Zersetzungswärme durch  $H_2S$  101.

ecotin : Best. im Tabak 964.

ederschlüge : Berechnung des Gewichtes, Trocknen 1039.

ere : Gehalt an Harnstoff 995.

eribium : Darst., Eig., Verh. 800.

eriboxychlorid : Bild., Verh. 800.

eribsaureanhydrid : Bild. 800.

erate, siehe die betreffenden salpeters. Salze.

erificirung : Ursachen, von Ammoniumsalzen durch Bacterien 1022.

erile : Darst. 686.

erilodiacetonamin, siehe Amidotrimethoxybutyronitril.

erite : Nichtbild. 1022.

eracetisovanillinsäure : Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 769.

eracetophenone : Oxydationsproducte 128.

eracet-p-xylylid : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 472.

eröthian : Bildungsweise 429.

erualizarin : Unters. des Alizarinblau's aus Nitroalizarin und Glycerin 605 f.

erualizarin (Alizarinorange) : Darst. 167; technische, Gewg. 1190 f.; Umwandl. in Alizarinblau 1191 f.

erualphatolylsäure, siehe Nitrophenylmethylsäure.

eritroamidobenzoesäure : Identität mit  $\alpha$ -Nitroamidobenzoesäure von Griess, Umwandl. in die Oxyssäure, Const. 172.

eritroamidobenzoesäure : Schmelzp., Const. 772.

$\gamma$ -Nitroamidobenzoesäure : Umwandl. in die Oxyssäure 772.

$\epsilon$ -Nitroamidobenzoesäure : Darst., Unters., Reduction, Verh. 772.

$\epsilon$ -Nitroamidobenzoesäure von Griess : Identität mit  $\alpha$ -Nitroamidobenzoesäure, Const. 772.

m-Nitroanilin : Verh. 434; Umwandl. in m-Nitrophenol 545; Verh. gegen Chlorjod 450.

o-Nitroanilin : Darst., Schmelzp. 438.

p-Nitroanilin : Verh. gegen Chlorjod 450.

Nitroanisidin : Bild., Schmelzp., Zus. 548; Verh. 549.

m-Nitroanisol : Darst., Schmelzp., Siedep. 546; Bild. 549.

p-Nitroanisol : Bild., Schmelzp., Siedep. 549.

Nitroarachinsäure : Darst., Schmelzp., Zus., Reduction 788.

m-Nitrobenzoesäure : Bild. 628, 752; Schmelzp., 753.

o-Nitrobenzoesäure : Bild. 752; Darst., Schmelzp. 753.

p-Nitrobenzoesäure : Bild. 752, Schmelzp. 753.

Nitrobenzoesäuren : isomere, Unters. 752 f.; citronengelbe, Darst., Eig., Verh. 757; Darst. 778.

Nitrobenzol : Dampfspannung 40; Einfluss auf die Absorptionsspectren gelöster Stoffe 177; Reduction 192; Verh. gegen Benzolsulfocchlorid 859; Gewg. 1171.

m-Nitrobenzolsulfosäure : Reductionsproduct 495.

m-Nitrobenzolsulfos. Kalium : Verh. gegen alkoholisches Kali 498.

m-Nitrobenzolsulfos. Natrium : Reductionsproduct 495 f.

o-Nitrobenzylalkohol : Bild., Formel, Verh. 988 f.

Nitrobranzatechin : Darst., Eig. 554.

Nitrobutylen : Darst. 429 f.; Siedep., Zus., Eig., Reduction, Verh. 480.

Nitrobutylendibromid (Dibromnitrobutan) : Darst., Eig. 480.

Nitrocellulosen : Unters. 928 f.; Lösl. 924.

Nitrochloranilin : Bild. 539; Bild., Schmelzp. 548.

Nitrochlorphenol : Darst. 548.

- Nitrochlorphenolmethyläther** : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. gegen Ammoniak 548.
- Nitrocymol** : festes, Natur desselben 435.
- Nitroderivate** : Best. der Gruppe  $\text{NO}_2$  mit Zinnchlorür 1078; siehe auch die entsprechenden Mononitroderivate.
- Nitrodibromsulfobenzensäure** : Formel, Darst., Eig., Lösl., Schmelzp., Salse 842 f.
- Nitrodibromsulfobenzensäureamid** : Verh., Schmelzp. 843.
- Nitrodibromsulfobenzensäurechlorid** : Schmelzp., Lösl., Krystallf. 843.
- o-Nitro-(a)-m-dichloranilin** : Schmelzp., Acetylderivat 464.
- o-Nitro-(s)-m-dichloranilin** : Bild., Eig., Schmelzp., Acetylderivat 464.
- p-Nitro-(s)-m-dichloranilin** : Schmelzp., Bild., Acetylderivat 464.
- p-Nitro-(v)-m-dichloranilin** : Schmelzp., Acetylderivat 464.
- (s)-Nitro-p-dichloranilin** : Darst., Acetylderivat, Eig., Lösl., Schmelzp. 463.
- (v)-Nitro-p-dichloranilin** : Darst., Acetylderivat, Eig., Schmelzp., Lösl. 463.
- v-Nitro-(v)-o-dichloranilin** : Eig., Darst., Schmelzp. 464.
- Nitrodichlorbenzol** : unsymmetrisches, Umwandl. in (a)-o-Dichloranilin 462.
- Nitroglycerin** : Wiedergewg. der Säuren bei der Fabrikation 1188.
- o-Nitrohippursäure** : Nichtbild. 988.
- o-Nitro-o-homo-p-oxybenzaldehyd** : Const., Eig., Schmelzp., Verh., Lösl., Kaliumsalz 624.
- o-Nitro-p-homosalicylaldehyd** : Const., Darst., Eig., Schmelzp., Verh. 628; Lösl., Verbb., Verh. 624.
- Nitroisovanillinsäure** : Darst., Eig., Verh. 769.
- Nitro-p-jodanilin** : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 449.
- $\alpha$ -Nitromesitylensäure** : Lösl., Eig. 792; Erstp., Salse, Aether 793; Reduction 794; Darst. 792, 797; Schmelzp. 798, 797.
- $\beta$ -Nitromesitylensäure** : Baryumsalz 792; Lösl., Eig., Krystallf., Erstp. 798 f.; Salse, Aether, Reduction 794; Darst. 792, 797; Schmelzp. 798, 797.
- $\alpha$ -Nitromesitylensäure-Aethyläther** : Eig., Schmelzp. 798.
- $\beta$ -Nitromesitylensäure-Methyläther** : Formel, Eig., Schmelzp. 794.
- Nitrometer** : von Lusage 1046.
- Nitromethan** : Bild. 480.
- Nitromethylacetone** : Darst., Zus., Lösl., Eig., Schmelzp., Siedep., Dampf., Formel 427.
- Nitronaphtalin** : Umwandl. in Chloraphtylamin 472.
- $\delta$ -Nitronaphtalinsulfosäure** : Darst., Chlorid, Eig., Lösl., Salse 856 f.; Amid 857.
- $\delta$ -Nitronaphtalinsulfosäure-Aethyläther** : Eig., Schmelzp. 857.
- Nitro- $\beta$ -Naphthochinon** : Darst., Schmelzp., Eig., Lösl., Verb. 653.
- m-Nitrophenetol** : Darst., Schmelzp., Siedep. 546.
- o-Nitrophenetol** : Verh. gegen alkalisches Kali 502, gegen Natriumamalgam 503.
- p-Nitrophenetol** : Verh. gegen alkalisches Kali, gegen Natriumamalgam 502.
- Nitrophenol** : Umwandl. in Styphninsäure 547.
- m-Nitrophenol** : Darst., Verh. gegen Alkali 498; Darst. 545; Eig., Siedep. 546.
- o-Nitrophenol** : Verh. gegen p-Dimethylschwefelsäure 485, gegen Aetkali 498 f.; Bild. 545; Reduktionsprodukt 551.
- p-Nitrophenol** : Verh. gegen Aetkali 498 f.; Bild. 545; Reduktionsprodukt 551.
- $\gamma$ -Nitrophenolbaryum** : Lösl. 547.
- $\varepsilon$ -Nitrophenolbaryum** : Lösl. 547.
- m-Nitrophenolkalium** : Zus., Eig., Verb. 546.
- m-Nitrophenolsilber** : Darst., Eig., Verb. 546.
- Nitrophenylbenzoesäure** : Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Krystallf., Salse 816.
- Nitrophenyllessigsäure** (Nitroaphtalylsäure) : Darst. 508.
- m-Nitrophenylphtalimid** : Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 790.
- Nitrophthalsäure** : Bild. 601; Reduction 791; Isomere, siehe Isositrophthalsäure.
- Nitrophthalsäure-Aethyläther** (gewöhnlicher) : Nichtbild., Darst., Schmelzp., Eig. 791.
- Nitropiperonylsäure** : Formel, Eig., Lösl., Darst., Bild., Schmelzp., Verh., Salse 777 f.; Reduction 778; Darst. 963.
- Nitropropionsäure** : vermeintliche, Urters. 691.
- Nitroprussidbaryum** : Verh. gegen Chlor 882.

- Nitroprussidcalcium** : Verh. gegen Chlor 882.
- Nitroprussideisen** : Verh. gegen Chlor 882.
- Nitroprussidkupfer** : Verh. gegen Chlor 882.
- Nitroprussidmangan** : Verh. gegen Chlor 882.
- Nitroprussidnatrium** : Verh. gegen Chlor im Sonnenlicht 882, gegen Kreatinin 1094.
- Nitroprussidsilber** : Verh. gegen Chlor 882.
- Nitroprussidsink** : Verh. gegen Chlor 882.
- $\alpha$ -Nitrosalicylsäure** : Identität mit  $\epsilon$ -Oxy-nitrobenzoesäure, Const. 772.
- $\beta$ -Nitrosalicylsäure** : Schmelzp., Const. 773.
- Nitrosendämpfe** : beim Bleikammerproceß, Zus. 1122.
- Nitrosoacetessigsäure-Aethyläther** : Darst. 426 f.; Zus., Eig., Schmelzp., Verh. 427.
- Nitrosoacetessigsäure-Methyläther** : Nichtbild. 427.
- Nitrosoaceton** : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 429.
- Nitrosoäthylaceton** : Zus., Darst., Eig., Lösl., Schmelzp., Siedep., Zers. 427.
- Nitrosoamin** : Reduktionsproduct 470.
- Nitrosoamine** : aromatische, Darst. 458.
- Nitrosodimaphthylamine** : Darst., Unters. 478.
- Nitrosofluorescein** : Darst., Eig., Chlor- und Bromderivate 562.
- Nitrososulfur** : Darst., Schmelzp. 442.
- Nitrosoguanidin** : Verh. gegen Jod, Darst. 849.
- Nitrosomethyl-o-tolylamin** : Darst., Reduction 475.
- Nitroso- $\beta$ -naphтол** : Umwandl. in  $\beta$ -Naphthochinon 658.
- Nitrooxindol** : Umwandl. in Isatin 509.
- Nitrosooxydimidodiamidolactin** : vermuthliche Bild. 511.
- Nitrosophenylglyccol** : Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 776.
- Nitrosopropionsäure** : Darst., Eig., Zers., Verh., Lösl. 428.
- $\alpha$ -Nitrosopropionsäureäther** : Darst., Eig., Schmelzp., Siedep. 428.
- $\alpha$ -Nitrosopropions. Silber** : Zus. 428; Darst., Eig. 429.
- Nitrosothymol** : aus Campher, Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Reduktionsproduct, Oxydationsproduct 587.
- Nitrostryebnin (vermuthliches)** : Darst., Eig. 910.
- Nitrosulfäure** : Einw. auf Fluorescein 562, auf Alizarin 667.
- p-Nitro-o-sulfotoluolsäure** : Reduktionsproducte 507 f.
- Nitrosylbromür** : Darst. 228.
- Nitrosylchlorür** : Darst., Anw. 228; Darst., Verh. gegen Anilin 469.
- Nitrosylnitrat** : Darst., Identität mit Untersalpetersäure 228.
- Nitrosylschwefelsäure** : Einw. auf Anilin 469.
- Nitrosylsilber** : Reactionen 827; Verh. gegen Jodäthyl 489.
- Nitrosylsulfat** : Darst., Anw. 228.
- Nitrotetrabrombenzol** : Darst., Schmelzp., Eig. 845.
- Nitrotetrabrombensolsulfosäure** : Formel, Lösl., Eig., Verh., Salze, Chlorid, Amid, Reduction 845.
- Nitro-v-tetrachlorbenzol** : Reduction 468.
- Nitrothymol** : aus Campher, Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 587.
- Nitro-p-toluidin** : Reduction durch Natriumamalgam 507.
- m-Nitro-p-toluidin** : Darst., Schmelzp., Eig., Chlorhydrat, Nitrat 680.
- Nitrotoluol** : Verh. 819.
- o-Nitrotoluol** : Verh. im Thierkörper 988 f.
- Nitrotoluylsäure** : aus Cymol, Schmelzp., Umwandl. in Oxytoluylsäure 785.
- Nitrotribrombensolsulfosäure** : Formel, Schmelzp., Salze, Chlorid, Amid 848.
- m-Nitro-p-trichloracetoluid** : Reduction, Darst. 679 f.; Eig., Schmelzp. 680; Nitrirung 756.
- Nitro-a-trichloranilin** : Eig., Schmelzp., Darst., Acetylderivat 464.
- Nitrotrichlorbenzol** : Reduktionsproduct 462.
- (s)-Nitro-a-trichlorbenzol** : Verh. gegen Ammoniak 464.
- (v)-Nitro-v-trichlorbenzol** : Verh. gegen Ammoniak 464.
- Nitro-a-trichlorbenzole** : Bild. 464.
- Nitrotriphenylacessigsäure** : Lösl. 479.
- m-Nitro-p-valeryltoluid** : Darst., Eig., Schmelzp., Reduction 680.
- Nitrovanillinsäure** : Const. 769.
- Nitroveratrinsäure-Methyläther** : Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Const. 769.

Nitroverbindungen : Ueberführung in Amidverbindungen, quantitative Best. der Nitrogruppen 829 f.

m-Nitrozimmtsäure : Darst., Eig. 798; Lösl., Schmelzp., Oxydation, Silbersalz 799.

m-Nitrozimmtsäure-Aethyläther : Formel, Eig., Schmelzp. 799.

Noë's Thermosäule : elektromotorische Kraft und innerer Widerstand 185.

Nonylsäure : Bild. 736.

Normalbuttersäure, siehe Buttersäure, normale.

Nosean : Krystallsystem, Formel 1243.

Nucit : Identität mit Inosit 923.

Nuclein : Vork. 1013; Fehlen in der Hefe 1028; Vork. in der Hefe 1030.

Numeit : Vork., Anw. 1270.

Nußbaum : Nucit 923.

Nußholzwurzel : Glycyrrhizin 980 f.

Oberflächenspannung, siehe Spannung der Oberfläche.

Ochsenherz : Zucker 922.

Ochsenpankreas, siehe Pankreas.

Octobromanthracen : Darst., Lösl., Eig. 426.

Octobromhexan : Darst., Schmelzp., Lösl. 870.

Octobromhexylen : Darst. 870.

Octochloranthracen : Darst., Schmelzp., Lösl. 425.

Octochlorphenanthren : Darst., Lösl., Eig., Schmelzp. 422.

Octopus vulgaris : Blut 1000 f.

Octylalkohol : Esterbild. 514.

Octylalkohol, primärer : aus Heracleum sphondylium, Verh. gegen wasserfreie Oxalsäure 517.

Octylalkohol, secundärer (Methylhexylcarbinol) : Verh. gegen wasserfreie Oxalsäure 517.

Octylen : Bild., Siedep. 517.

Oel : bei 285° siedendes aus Buchenholstheer, Unters. 585 f.; aus Dichlorhydrin und Chlorkohlensäureäther entstehendes, Siedep., Zus. 671; Verh. 672; ( $C_7H_5OCl_2$ ), Darst., Siedep., Amid, Verh. 781; ( $C_{14}H_{18}O$ )<sub>n</sub>, aus Isobuttersäure-Benzyläther durch Natrium entstehend, Siedep. 812; aus Betulin,

Darst., Siedep., Zus. 955 f.; aus Gipsaicin, aus den Blättern von Lobelia inflata 958; aus Hopfen 964; am Add-Add 972; aus Tschaking 973.

Oelbildendes Gas, siehe Methylen.

Oele : von verschiedenen Pflanzen 983; Verh. gegen ungeformte Fermente aus Pflanzentheilen 1035; Best. der Säuren 1086, 1168; Gewg. aus Petroleum 1166.

Oele, ätherische : Unters. 979 f.; Verh. gegen Reagentien 1086; siehe ätherische Oele.

Oele, fette : Verh. gegen Reagentien 1086; Nachw. im Copaivabalsam 1067; Unters. von mineralischen Oelen. Verh. gegen Metalle 1168 f.

Oelsäure : Best. in der Hefe 1028; Scheid. von Stearinsäure 1081.

Oels. Wismuth : Darst., Anw. 295.

Oenanthol : Verh. gegen Benzidin 612, gegen Thioharnstoff 614, gegen Chloralammoniak 616; Bild. 735.

Oenantholdisulfureid : Darst., Verh. 614.

Oenanthylensenföl : Bild., Verh. 614.

Oenanthylsäure : vermuthliche Bild. 737.

Oenolin : Darst. 1162; siehe Rothwein.

Oenotannin : Darst., Eig., Lösl., Reactionen 1088 f.

Olefine : Darst. von Chlorbromderivaten 408 f.; siehe Kohlenwasserstoffe, ungesättigte.

Oleomargarin : Untersch. von Butter 1145.

Oleum Cadinum : Abtammung, Gewg., Eig., Zus., Anw. 988.

Oligoklas : Vork. von Strontium und Baryum 1199; sp. G., Zwillings, Darst., Schmelzbarkeit 1260; sp. G., Anal. 1261; Spaltungswinkel 1265.

Oliven : Reifen 948.

Olivenöl : Vork. eines ähnlichen Oeles 976.

Olivil : Const., Verh. 956.

Olivin : Verh. 1198; Zus. 1239.

Olivingabbro : mikroskopische Untern. 1284.

Opal : Verh. im Quarz 1212.

Ophite : mikroskopische Untern. 1348.

Opium : aus Shanghai, Beschreibung, Gewg. in China, türkisches 872; neue Base 873; Meconosin 957; siehe auch Beharopium.

Opiumalkaloide : Reactionen 1088 f.

- Optisch-chemische Studien** : 27.  
**Orange** von Poirrier : Darst. 488.  
**Orangen** : Verh. der Terpene 688.  
**Orangenschalenöl** : Unterr. 979 f.  
**Orchideen** : Vork. von indigobildender Substanz 1194.  
**Orcin** : Farbstoffe mit Diazo-verb. 1188.  
**Organische Substanzen** : Atomvolum und sp. G. 26; Vork. in dem Wasser der Lagunen von Toscana 218; Oxydation stickstoffhaltiger durch Kupferoxyd-Ammoniak 286; Elementaranalyse 1069 f.; Erk. der reduzierenden Eig. 1071.  
**Organismen**: Beeinflussung durch Sonnenlicht, ultramikroskopische Gährungsorganismen, Entfernung aus der Luft, in der Luft vorkommende 1026 f.; Uebertragung von Hefenkeimen durch Insecten, Organismen der Pariser Atmosphäre, Zus. der Hefe 1027 f.  
**Organole** : Bernstein, Copal 1275; Poesny, Muckit und Neudorf 1276 f.; Hatchettin 1277.  
**Orlean**, siehe Cayenneorlean.  
**Ornithin** : Zus., Salze 832.  
**Ornithursäure** : Formel, Salze 831 f.; Verh. 832.  
**Orseille** : Fluorescenz 162.  
**Orthit** : Vork., Krystallf. 1973; siehe Titanit.  
**Orthoklas** : Verh. 1198; Vork. von Strontium u. Baryum 1199; Schmelzbarkeit, Darst. 1260; sp. G., Anal. 1261 f.; Spaltungswinkel 1265.  
**Osmium** : Verh. zu Sauerstoff 128.  
**Osmiumsäure** : galvanisches Verh. 150.  
**Osmiumsäure-Anhydrid** : Elektricitätsleitung, Elektrolyse 148.  
**Osteolith** : Vork. von Didym, Cer und Lanthan 245.  
**Oxalsäure** : Lösl. in Alkohol und Aether 58; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90; wässerige, Leitungswiderstand 142, 148; Impulsion in Contact mit Amalgamen 154, 155; Lösungsvermögen der wässerigen für Oson 196; Oxydation durch übermangane. Kalium 275; Reduction von übermangane. Kalium 276; Einw. der wasserfreien auf Alkohole der Fettreihe 517; Vork., Best. 966, 973 f., 975; Darst. 988; Nichtgiftigkeit 1009; Darst. 1029; Zers. in Sonnenlicht 1080; Einw. auf Mineralien 1197.  
**Oxalsäure-Methyläther** : Bild. 517, 519.  
**Oxalsäure**. Aethenyl-naphtylamidin : saures, Krystallf. 750.  
**Oxalsäure**. Aethenyltolylamidin : Zus., Eig., Lösl. 749.  
**Oxalsäure**. Alkalien : Verh. gegen Salzsäure 214 f.  
**Oxalsäure**. Amidotrimethyloxybutyronitril : Krystallf., Darst., Lösl. 444.  
**Oxalsäure**. Baryum : Verh. gegen Salzsäure 214 f.  
**Oxalsäure**. Benzaldiacetonamin : Darst., Eig., Lösl. 446; Zus. 447.  
**Oxalsäure**. Benzenyldiphenylamidin : Eig. 745.  
**Oxalsäure**. Benzenylnaphtylamidin : Zus., Eig., Lösl. 750.  
**Oxalsäure**. Blei : Verh. gegen Salzsäure 214 f.; Anw. zur Titerstellung des Chamäleon 1067.  
**Oxalsäure**. Calcium : Vork. 951; Vork. im Harn 1001.  
**Oxalsäure**. Cer : Darst. 245.  
**Oxalsäure**. Chloropurpureokobalt : Darst., Krystallf. 281.  
**Oxalsäure**. Diacetonamin : saures, Verh. gegen Aldehyd und Alkohol, gegen Benzaldehyd 446, gegen Vanillin 447.  
**Oxalsäure**. Dicyandiamin : Zus., Eig., Verh. 847.  
**Oxalsäure**. Didym : Darst. 245; Eig. 255.  
**Oxalsäure**. Erden (neue) : Eig., Lösl. 268.  
**Oxalsäure**. Kalium : als Kryogen, Kryohydrat 56; trockenes, Verh. zu Wasser, Dissociationsspannung 120.  
**Oxalsäure**. Lanthan : Darst. 245; Eig. 255.  
**Oxalsäure**. Natrium : als Kryogen, Kryohydrat 56.  
**Oxalsäure**. Philippium : Farbe, Lösl. 258.  
**Oxalsäure**. Safranin : Spectrum 180.  
**Oxalsäure**. Terbium : Anal. 256.  
**Oxalsäure**. Thiodicyandiamin : Darst., Eig. 846.  
**Oxalsäure**. Triisobutylamin : Eig. 442.  
**Oxalsäure**. Trimethylcarbinolamin : Darst., Eig. 488.  
**Oxalsäure**. Trimethylsulfin : Darst. 518; Eig., Zus., Verh. 519.  
**Oxalsäure**. Vanillodiacyetonamin : neutrales, Darst., Eig., Lösl., Verh. 447.  
**Oxalsäure**. Vinylidiacyetonamin : Darst. 446.

- Oxala. Wismuth : Anw. sur volumetrischen Best. des Wismuths 1068.
- Oxala. Wismuth, basisches : Zus. 298.
- Oxala. Wismuth, neutrales : Zus., Verh. 298.
- Oxala. p-Xylidin : Eig., Verh. 472.
- Oxala. Yttrium : Eig. 255; Lösl. 258.
- Oxal-p-Xylidid : Bild., Lösl., Eig., Schmelzp. 472.
- Oxamid : Verh. gegen unterbromigs. Alkalien 219.
- Oxindol (o-Amidophenyllessigsäureanhydrid) : Synthese 508 f.; Eig., Const., Darst. aus Isatin 509 f.; Acetylderivat 510.
- Oxyäthylcarboxamidobenzoesäure, siehe Urethanbenzoesäure.
- Oxyaldin : Bild. 615.
- Oxyamidohydroisatin : Darst., Isomerie mit Dihydromonoamidolsatin, Eig., Verh. 512.
- Oxyanthrachinone : Eig. 816.
- $\alpha$ -Oxyanthraflavon : Identität mit Isopurpurin, Darst., Acetylderivat, Lösl., Verbb. 657 f.; Verh. 658.
- $\beta$ -Oxyanthraflavon : Identität mit Oxyanthraxanthin und Flavopurpurin 657; Darst., Verbb., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh., optische Eig. 658.
- Oxyanthrarufin : Darst. 610; Unters., Eig. 658.
- Oxyanthraxanthin : Identität mit  $\beta$ -Oxyanthraflavon und Flavopurpurin 657; Bild. 658.
- p-Oxybenzaldehyd : Darst. zweier Homologen 573; Umwandl. in einen Farbstoff 681.
- Oxybenzoesäure : Verh. 665 f.; Bild. 807.
- Oxybenzoesäure, neue : aus citronengelber Nitrobenzoesäure, Darst., Schmelzp., Lösl., Eig., Baryumsalz 757.
- m-Oxybenzoesäure : Anw. sur Darst. von m-Benzdioxyanthrachinon, Bild. von Anthrarufin 608; Bromirung 848.
- p-Oxybenzoesäure : Lösl. in Wasser 60; Darst., Umwandl. der Aldehydsäure in eine Alkoholsäure 786.
- m-Oxybenzoesäureätherschwefels. Kalium : Eig., Verh., Schmelzp. 542.
- o-Oxybenzoesäureätherschwefels. Kalium : Eig., Verh. 542.
- Oxybenzoesäuren, isomere : Lösl. in Wasser 59, 60, 757.
- $\beta$ -Oxybuttersäure : Bild. 766.
- Oxycamphersäure : Identität oder Isomerie mit Cholesterinsäure 1006.
- Oxycamphinsäure : Salze 648.
- Oxycamphorsäure : Darst. einer isomeren Säure 641.
- Oxychinhydron : des Kohlenwasserstoffs  $C_{10}H_{10}$  aus Styrolenalkohol, Darst., Eig., Schmelzp., Verh. 401.
- Oxychinon : des Kohlenwasserstoffs  $C_{10}H_{10}$  aus Styrolenalkohol, Darst., Eig., optische Eig., Schmelzp., Verh., Lösl. 400; Bild., Verbb. mit Basen, Acetylderivat, Benzoylderivat, Umwandl. in Oxychinhydron 401.
- Oxycinchomeronsäure : Eig., Zus., Verh. 896; Krystallf., Salze 897.
- Oxycuminsäure, siehe Cumophenolbenzoesäure.
- Oxydation : Beschleunigung durch die ultrarothten Strahlen 188; Tabelle 192; in Convertern 1101.
- Oxyde : Ursache der Lösl. in citronensaurem Ammonium 727.
- Oxyde der Metalle : Bildungswärmen 100; Wärmeentwicklung bei der Zers. durch Schwefelwasserstoff 101; wasserfreie, Verh. gegen Chlor und Brom 106.
- Oxyderivate : der Chinabasen, Darst., Const. 910.
- Oxydiimidodiamidolsatin : Salze, Verh. gegen salpetrige Säure, Redoxionsproduct 511.
- Oxyfurfuranilin : Darst., Zus., Eig., Verh., Lösl., Schmelzp. 615.
- Oxyhämoglobin : Spectrum 179; Bild., Verh. 941; Reinigung, Anal., Verh. 998 f.; Eisen, Darst. aus Kohlenoxydhämoglobin 999 f.
- Oxyimidoäthyläther : Bild., Eig., Verh. 840.
- Oxyimidoäthylätherchlorhydrat : Bild., Zus., Verh. 840.
- Oxyimidoisobutyläther : Darst. 840.
- Oxyisobuttersäure : Bild. 890; Bild., Identität mit der vom Markownikoff beschriebenen Säure 704.
- Oxyisobutylameisensäure : Darst. 714; Verh., Zus., Schmelzp., Calceumalk., Aether 716.
- $\beta$ -Oxyisobutylameisensäure : Darst. 711.
- Oxyisobutylameisensäure-Aethyläther : Eig., Siedep., Verh. 716.

**xyloisophtalsäure** : aus  $\beta$ -Xylolsulfoamid, Darst., Schmelzp., Salze 858.  
**-oxyisophtalsäure** : Eig., Schmelzp., Verh. 783f.; Salze 784; Bild. 786; Verh. 802; Darst. 852f.; siehe o-Phenoldicarbonsäure.  
**-Oxyisophtalsäure** : Verh. 802f.  
**-Oxyisophtalsäure-Amid** : Formel, Darst., Eig., Lösl., Krystallf., Schmelzp., Verh. 784.  
**-Oxyisophtalsäure - Dimethyläther** : Darst., Eig., Schmelzp. 784.  
**xymalonsäure** : Verh. gegen Harnstoff und Phosphoroxychlorid 861; Darst., Identität mit Tartronsäure 702.  
**xymesitylensäure** : aus mesitylenschwefels. Kalium, Identität mit  $\alpha$ -Oxymesitylensäure 797.  
**Oxymesitylensäure** : Identität mit der Oxymesitylensäure aus mesitylenschwefels. Kalium, Verh., Const. 797.  
**Oxymethylsalicylsäure** (Saligenin-o-carbonsäure) : Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 786f.; Salze 787.  
**Oxymethylsalicylsäure** : Darst., Formel, Eig., Verh., Salze, Lösl. 786f.  
**Oxynaphtoesäure** : Verh. gegen Diazosulfobenzoesäure 489.  
**Oxynitrobenzoesäure** : Formel, Lösl. 772; Eig., Verh., Schmelzp., Baryumsalz 773.  
**Oxynitrobenzoesäure** : Formel, Lösl., Eig., Schmelzp., Baryumsalz 773.  
**Oxynitrobenzoesäure** : Bild., Unters., Schmelzp., Identität mit  $\alpha$ -Nitrosalicylsäure, Const. 773.  
**xyphenylsenföhl** : Bild. 552.  
**xyphenylsulfobarnstoff** : Darst., Zus., Lösl., Eig., Schmelzp., Verh., Salze, Platindoppelsalz 552.  
**xyphthalsäure** : Darst. 791.  
**xyphthalsäuren** : Bild. 582.  
**xypropylbenzoesäure** : Darst., Schmelzp. 804; Eig., Lösl., Salze, Verh. 805f.  
**xypropylbenzoesäure-Methyläther** : veruchte Darst. 805; Verh. 806.  
**xypurpurin** : Bild., Zus., Schmelzp., Eig., Lösl., Acetylverbindung 611; Bild., Darst. 664f.; Schmelzp., Verh., Lösl., Eig., Acetylverb. 665.  
**xyulfobensäid** : Verh. gegen übermangans. Kalium 859.  
**xyterephthalsäure** : Formel, Darst. 783f.; Darst., Lösl. 807; Darst. 808.

**Oxytoluylaldehyde** : Darst., Eig. 573f.; Oxydationsproducte 575.  
**Oxytoluylsäure** : aus Cymol, Darst., Identität mit Oxytoluylsäure aus Sulfotoluylsäure und Chlor- und Bromtoluylsäure, Eig., Lösl., Schmelzp., Verh., Salze, Aether 785; Nichtbild. 807; Darst., Schmelzp., Verh., Identität der aus  $\alpha$ -m-Xylolsulfosäure erhaltenen mit o-Homo-p-oxybenzoesäure, Darst., Eig., Schmelzp., Salze 852; aus  $\beta$ -Xylolsulfoamid, Schmelzp., vermuthliche Identität mit o-Homosalicylsäure 858.  
**Oxytoluylsäuren** : Darst. 575; Bild. 578, 582; isomere, Unters. 782f.  
**Oxytrimesinsäure** (o-Phenoltricarbonsäure) : Bild., optische Eig., Verh., Unters. 804.  
**Oxyvaleriansäure** : versuchte Darst. 718f.; Const. 714.  
**Oxyxylylsäure** : Darst. 588f.; Lösl., Eig., Krystallf., Schmelzp., Verh., Salze, Const. 584.  
**Oxy-p-xylylsäure** : Darst. 783.  
**Ozokerit** : Beziehungen zum Posepny 1276.  
**Ozon** : Bildung durch dunkle Entladung 20; Beeinflussung des Verh. von Cajeputöl gegen übersättigte Natriumsulfatlösung durch Ozon 57; Nachw. 195 f.; Wirk. auf Blumenfarbstoffe, Ozonentwickler 196; Beständigkeit, Löslichkeit in wässeriger Oxalsäure, Ozonkitt 197; Bild. 201f.; Ueberführung in Wasserstoffhyperoxyd 202; Verh. gegen Jod 216f., gegen salpetrige Säure, Best. 221; Best. in der Luft 1044.  
**Ozonoskope** 195f.

**Paeonia Moutan** : Fettsäure aus der Wurzel 976f.  
**Palladium** : Best. der sp. W. und der Schmelzwärme, der latenten Schmelzwärme, Best. des Schmelzp. 72; Verh. gegen Chlorwasserstoff 118; Verh. zu Sauerstoff 124; Einw. erhitzter Platten auf Flüssigkeiten 185, 186; Elektrizitätserregung mit Gasen 188; Vork. in der Sonne 185; Verh. des glühenden gegen Kohlenwasser-



- stoffe 367 f.; Wirk. des mit Wasserstoff beladenen 1025.
- Palladiumoxyd : Dissociationsspannung 124.
- Palladiumverbindung : Darst. einer neuen 316.
- Palladiumwasserstoff : reducirende Wirk. 192; Eig. 198; Verh. 1025.
- Palmitinsäure : Vork. 958; Vork., Best. 978.
- Palmöl : Ersatz durch Sheabutter 1169.
- Pandermitt : Vork., Anal., Eig., Formel 1220.
- Pankreas : Wirk. auf Protocatechusäure 991; Fäulniß von Ochsenpankreas 1030.
- Pankreasferment : Einwirk. auf Blutfibrin 365 f.; Darst. 366; Wirk. 922; Einw. auf Stärke und Glycogen 994; Verh. 1032; Zus. 1036.
- Pankreasverdauung : Producte 994 f.
- Papier : Darst. aus Schlackenwolle 1140; Anw. von Schwefelnatrium, Wasserglas bei der Darst., Best. der Stärke und des Farbstoffs, der Mineralsubstanzen, Leimen 1174; Bleistiftfixirpapier, Trennung der Thierfaser von der Pflanzenfaser 1175.
- Pappelholzsägemehl : Vereinigung durch Druck 63.
- Paraaldehyd : Verh. gegen Thymol, Zinnchlorid und Chloroform 404; Verh. eines Gemenges mit Phenol gegen Zinntetrachlorid 591.
- Parabandibenzoä. Blei : Verh. gegen Schwefelwasserstoff 361.
- Parabandibenzoä. Kalium : Darst., Zus., Eig. 361.
- Parabansäuren : substituirte, Formel, Bildungsweise 351.
- Paracellulose : Vork., Best. 966.
- Paraderivate des Benzols, siehe diese selbst.
- Paraffin : Verh. gegen Zink und Kupfer 138; Leitung der Electricität 144; specifisches Inductionsvermögen. 147; Entfärbung von Paraffinmassen, Zus. 1166; Gewg. aus Theer 1171; siehe Ozokerit.
- Parafuchsin : Bild. 480.
- Paraglobulin : Verh. 996 f.
- Paraguay-Thee : Anal. 964.
- Parallelipedisches System : 1.
- Paraleukanilin : Bild., Darst. 479; Eig., Verh., Oxydationsproduct 480.
- Pararabin : vermuthliches Vork. 946; Best. 972.
- Pararosanilin : Darst., Verh. 479; Const. 481; Identität mit Aurin 482; methoxylirtes, vermuthliche Bild. 599; Unters. des daraus entstehenden Dioxylbenzophanons 631.
- Pararosaäure, siehe Aurin.
- Parasantonid : Schmelzp., Umwandl. in Parasantonsäure 825; Darst., Schmelzp. 826; Verh., Krystallf., optische Eig. 827.
- Parasantonsäure : Basicität, Bild. 821; Darst., Lösl., Krystallf., optische Eig., Salze 825 f.; Verh. 826.
- Parasantonsäure-Aethyläther : Schmelzp., Lösl., Krystallf., optische Eig. 826.
- Parasantonsäure-Methyläther : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Krystallf., optische Eig. 826.
- Pargasit : Vork. von Kupfer und Kobalt 1281.
- Paris : Ausstellung 1098.
- Parmelia (Physcia) parietina : Vork. von Chrysophansäure 668.
- Passaicfluß : Unters. des Wassers 1042 f.
- Paullinia pinnata, siehe Timbobaum.
- Pectin : Best. 966.
- Pectinsubstanz : Best. 973 f.
- Pektolith : Verh. 1198.
- Pelagosit : Begriff, Vork., Eig., Anal. 1221.
- Pelletierin : Vork., Darst., Lösl., Reactionen, sp. G., Eig. 898 f.; optische Eig., Verh., Zus., Salze 899.
- Pelometer (Schlammmesser) : Beschreibung 1117.
- Penicillium glaucum : Einw. auf Rohrzucker 1016, auf stickstoffhaltige Nährlösungen 1022.
- Pentaacetylgalactose : Formel 921.
- Pentaacetylululin : Darst., Formel 924.
- Pentabromaceton : Krystallf. 677.
- Pentabromäthylbenzol : Darst. 384.
- Pentabromanthrachinon : Darst. 656 f.; Lösl., Eig., Verh. 657, 665.
- Pentabrombenzol : Bild. 605; Bild., Schmelzp. 843.
- Pentabrombenzolsulfosäure : Darst. 845; Lösl., Kaliumsals, Chlorid, Amid 846.
- Pentabromessigäther : Darst., Eig., Siedep., Verh., Const. 677.
- Pentabromhydrochinonphthalatein : Darst., Eig., Schmelzp. 667.
- Pentabrompropylen : Bild. 369.
- Pentabromocadin : Verh. 578.

- Pentabromresorcin** : Verh. 559; Einw. auf Anilin, auf Phenol, Reductionsproducte 560.
- Pentabromtoluol** : Bild. 881.
- Pentachloranthrachinon** : Darst., Eig., Lösl. 656.
- Pentachlorhydrin** : des Quercits, Darst., Eig., Lösl., Schmelzp. 528.
- Pentachlorresorcin** : Verh. 560.
- Pentamethyläthol** : Darst. 526.
- Pentamethylätholhydrat** : Darst. 566.
- Pentan**, siehe Amylenwasserstoff.
- Pentanitrocellulose** : Formel, Darst., physikalische Eig., Bild. 923 f.
- Pentaphenyläthan** : substituirtes, Darst., Zus., Eig., Oxydation 454.
- Pentathionsäure** : Nichtexistenz, Verh. 205.
- Pentathions. Baryum** : Eig. 205.
- Pentathions. Salse** : Verh. 205.
- Pepsin** : saccharificirende Wirk. 922.
- Pepsin von Merck** : Wirksamkeit 929.
- Pepsinassensz von Liebreich** : Wirksamkeit 929.
- Pepsinelixir von Pilts** : Wirksamkeit 929.
- Pepsinglycerin** : Wirksamkeit, Eig. 929.
- Pepsinpräparate** : Wirksamkeit 929.
- Pepsinum activum** : Wirksamkeit 929.
- Pepsinum germanicum plane solubile** : Wirksamkeit 929.
- Pepsinverdauung** : von Eiweißkörpern 935 f.
- Pepton** : Rückverwandlung in Eiweiß, verschiedene 935 f.
- Pepton** : Vork. in der Hefe 1029 f.
- Pepton** : Vork. in der Hefe 1029 f.
- Pepton** : Vork. in der Hefe 1027, 1080.
- Pepton-Chlorcalcium** : Zers. durch Dialyse 62.
- Peptone** : Bild. 984; Best. in der Hefe 1158.
- Perbromäthylen** : Bild. 869.
- Perbrombenzol** : Bild. 868 f.
- Perbromdiasomesitylensäuren** : Darst., Eig. 794 f.
- Perbrommethan** : Bild. 605; siehe Tetrabromkohlenstoff.
- Perchloräthan** : Bild. 604.
- Perchlorbenzol** : Bild. 425, 604.
- Perchlormethan** : Bild. 425, 604.
- Perchlorphenol** : Bild., Schmelzp. 544.
- Perchlorphenolchlorid** : Zus., Darst. 548 f.; Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 544.
- Perlit** : Darst. einer ähnlichen Masse 1286.
- Perlstein** : perlsteinähnliche Modificationen von Gesteinen 1286.
- Perowakit** : Vork. 1274.
- Perthiocyansäure** : Bild. 846.
- Perubalsam** : Lösl. 1187.
- Petalit** : Formel, Anal. 1258 f.; Isomorphie mit Spodumen 1254; Gemenge mit Pollux 1255.
- Petroleum** : Fluorescenz 162; Anw. zur Darst. von Leuchtgas 1165; Verh. 1171.
- Petroleumbensine** : amerikanische 1166.
- Petroleumlampe** : Flammentemperatur 117.
- Petroleumrückstände** : Verh. 1172.
- Petroleumseife** : Zus., Eig. 1169.
- Petzit**, siehe Tellursilberglanz.
- Pferd** : Fütterungsversuche 986; Darmsteine 1008.
- Pferdeblutserum** : Dialyse 62.
- Pflanzen** : Assimilationsthätigkeit und Wasserverdunstung, Wachstum, Fructification, Ernährung 940 f.; Entwicklung von Sauerstoff aus lebenden grünen Pflanzen im Sonnenlichte, Gasgehalt 941 f.; Gasaustausch, Zus. von Kirschlorbeerblättern 944 f.; Stärkebild., Chlorophyllbild., Vegetation, Keimung 945 f.; Synanthrose 946 f.; Reifen der Trauben, Nachreifen 947 f.; Reifen der Oliven, Wasserstoffhyperoxyd, Ozon, Siliciumverbb. 948 f.; Natrongehalt, Vork. von K und Na in den Blüten 949 f.; Verh. der Rhabdiumverbb. 950 f.; pflanzlicher Albinismus, Beziehungen zwischen den wirksamen Bestandth. und den botanischen Merkmalen der officinellen Pflanzen 951 f.; Anw. von Borax für pflanzenphysiologische Unters., Zuckergehalt des Blumennectars 952 f.; Chlorophyll, Brenskatechin im Pflanzenreiche, Catechine 953 f.; Betulin 955 f.; Olivil, Cynanchol, Euphorbon, Phytosterin 956 f.; Meconofosin, Lobelin 957 f.; Lobeliasäure, Lobelacrin, Cayennepfeffer, Elaterinreaction 958 f.; Farbstoffe des Cayenneorleans 959; Hederasäure, Spergulin, Kartoffeln 960 f.; Hirse, Weizen und Roggen 961 f.; Fettgehalt künstlicher Kleberpräparate, Tricarballäure in einem Rübensaft

969; Saft der Bunkelrübenblätter, Nitrate in Rübenarten, Bassorinabscheidung an süßen Mandeln, Milch des Kuhbaumes, Saft unreifer Maulbeeren; Blätter von *Ilex paraguayensis* 963; Paraguaythee, Tabak, Hopfengetreide, Meerrettigswurzel 964 f.; Wachholderbeeren, Rhabarber 965 f.; Sennesblätter 966 f.; Frangulinsäure, Süßholzwurzel, Safran, Zittwersamen 967 f.; Asche von Behar-Opium, Bereitung von Curare, Loturrinde 968 f.; Piperonylsäure, Alstonin, Galläpfeltinctur, Weidenrinde, pathologische Gebilde an Weiden 969; Farbstoff der Blumenblätter von *Rosa gallica*, Asche der Gartennelke, der Gartenrose 970 f.; von *Fragaria vesca*, Wurzelrinde des Baumwollstrauches, Wurzel von *Epilobium angustifolium* 971; Anal. der Blätter von *Celastrus obscurus*, des Tschukings 972 f.; der Kossala, Unters. von *Semin. Cataputiae minoris* 973 f.; Extract der Blätter von *Potilla amara*, Alkaloide aus *Urechitis subrecta* 974 f.; Glycosid aus *Thevetia yocali*, Zwiebeln von *Erythronium dens canis*, Wurzelrinde des Timbobaumes 975 f., von *Thapsia Garganica* und *Thapsia Silphium*, Rhizom von *Podophyllum peltatum*, Samen von *Ligustrum Ibotum*, Wurzel von *Paeonia Moutan* 976 f.; *Scopolia japonica*, Rinde von *Evolia glauca*, Wurzel von *Lithospermum Erythrorhizon*, *Cimicifuga racemosa*, *Teucrium fruticosum*, *Camellia japonica* 977 f.; giftige Wirk. der Eibenbaumblätter, Prüf. von Bienenwachs, Pflanzentalg der *Vateria indica*, Wachs von *Ficus gummiiflua* 978 f.; Crotonöl, ätherische Öle 979 f.; fächtige Öle von *Myrcia acris* 982 f.; Harze, Gummiharze, Balsame, Coniferenharze, Ammoniakgummiharz aus Marokko, Elemisäure 983 f.; Elemiharz, Kinogummi, Harz von *Quebracho colorado* 984 f.; Gährung 1016; ungeformte Fermente in Pflanzentheilen 1035 f.; Ferment fleischfressender 1037; Wachsen auf verschiedenem Boden, Bedeutung der Nitrate 1148; Darst. des Chlorophylls 1194; siehe auch Holz.

Pflanzenalkaloide : Einw. der festen auf Aldehyde 615; siehe Alkaloide.

Pflanzenaschen : Best. der Alkalien 1058.

Pflanzenbasen, siehe Alkaloide.

Pflanzencasein : Vork. 932.

Pflanzenfaser : Bleichung, Bearbeitung, Carbonisiren 1173 f.; Conservirung von Eisenbahnschwellen und Hölzern, Papierfabrikation, Best. von Stärke und Farbstoff im Papier, Best. der Mineralsubstanzen im Papier, Leimen des Papiers 1174; Celluloid, Bleistiftfixirpapier, Trennung von Thierfaser 1175.

Pflanzenphysiologie : Beziehungen zur Chemie 939.

Pflanzensäuren : Best. 972 f., 975.

Pflanzenschleim : Verh. 922; Vork. 971.

Pflanzentalg : der *Vateria indica* 973.

Phaeoretin : Vork., Best. 966.

Phakolith : Krystallf. 1256.

Phenanthron : Structurformel 897; Vork. im Rohanthron 998; Halogenemivate 421 f.; Const. 670; Nachw. eines Fluorengehaltes 1073; Gewg. 1172.

Phenanthrenchinon : Darst. 423; Verh. gegen Salpetersäure 424; Darst., Oxydation 687, 670.

Phenanthrendibromür : Reduction durch Cyankalium 424.

Phenanthren- $\alpha$ -Monochlordinitrobenzol : Darst., Eig., Schmelzp. 433.

Phenanthrenmonosulfos. Natrium : Oxydation 670.

Phenyltribenzoesäure : Darst., Eig. 322; Verh. 323.

Phenyltribenzoes. Silber : Zus. 323.

Phenol : Neutralisationswärme durch Natron 96; elektrische Leitung 149; Verh. gegen Nitrosylsilber 327; Bild. 384; Aetherbild., Darst. 538; Verh. gegen Pentabromresorcin 560, gegen schmelzendes Kali 588; Verh. eines Gemenges mit Paraaldehyd gegen Zinntetrachlorid 591; Darst. eines Farbstoffes 631; Oxydation 767; Bild. von  $C_{14}H_{10}O_7$  955; Vork. zweier phenolartiger Körper 981 f.; Verh. im Thierkörper 989 f.; Ausscheidung durch den Harn 991; Vork. 1003; Bild. bei der Fäulnis von Eiweißkörpern 1030; Nachw. im Krescot 1069; Nachw., Vork. in Nahrungsmitteln, Untersoh. von Krescot, Titrirung 1078 f.; Untersch. von Kresyl-

- sture und Kreosot 1079; Reinigung 1170; Gewg. 1172 f.; Farbstoffe mit Diazoverbb. 1183; siehe Carbonsäure.
- Phenolderivate : thermoechemisches Verh. 96.
- o-Phenoldicarbonsäure ( $\alpha$ -Phenoldicarbonsäure,  $\alpha$ -Oxyisophthalsäure) : Darst., Formel 782; Bild. 792; siehe  $\alpha$ -Oxyisophthalsäure.
- $\beta$ -Phenoldicarbonsäure : vermuthliche Bild., Nachweis, Nichtbild. 804.
- Phenoldisulfosäure : Verh. gegen Brom 545.
- Phenoldisulfosäure, höher gebromte : Nichtbild. 847 f.
- Phenoldisulfos. Kalium : Verh. gegen Brom 544, 847 f.
- Phenole : Verh. gegen Diazosulfosäuren 488; Aetherschwefelsäuren 588 f.; Verh. gegen Jod 590 f.
- Phenolfarbstoff : Darst. 681.
- Phenolkalium : Verh. gegen salpeters. p-Diazophenol 500.
- Phenolphthalein : Verh. gegen Ammoniak 581, gegen Kali 630; Isomerie mit Dibenzoresorcin 638; als Indicator für die Alkalimetrie 1055.
- Phenolschwefelsäure : Eig. 540; Bild. 989; Ort der Bild. im Thierkörper 990.
- Phenolschwefels. Kalium : Darst. 538 f.; Lösl., Eig., Krystallf., Verh. 539 f.
- Phenolschwefels. Natrium : Eig. 540.
- o-Phenolsulfosäure : Verh. gegen Salpetersäure-Diazobenzol 485.
- Phenol-p-sulfos. Kalium : Darst. 540.
- Phenoltetrabromphthalein : Umwandl. in Diphenyltetrabromchinon 652 f.
- o-Phenoltricarbonsäure : Bild. 804.
- Phenylacetaldehyd : Identität mit  $\beta$ -Pinakolinen des Styrolenalkohols 585.
- Phenylacetothioamid(Thio- $\alpha$ -toluylamid) : Darst. 672 f.; Verh. 748 f.
- Phenyläthylsulfid : Siedep., Oxydationsproduct 538.
- Phenyläthylsulfon : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 538.
- Phenylamidoessigsäure : Darst., Formel, Lösl., Eig., Verh., Verbb. mit Säuren 778 f.
- Phenylamin : Elektrolyse und Leitung 149; Verh. gegen Schwefelkohlenstoff und Kalihydrat 359; Verh. mit Kupferchlorür 459.
- Phenylamin-Kupferchlorür : Darst. 459.
- Phenylangelicasäure : Bild., Formel, Schmelzp., Lösl., Calciumsals 742.
- Phenylanilidoessigsäure : Formel, Darst., Eig., Lösl., Schmelzp., Verh., Verbb. mit Säuren 779 f.; Salze 780.
- Phenylanilidoessigsäure-Aethyläther : Darst., Eig., Schmelzp. 780.
- Phenylanisaldehydin : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Lösl. 456.
- Phenylbenzaldehydin : Darst., Zus., Eig., Lösl., Schmelzp., Salze, Platindoppelsals 457.
- Phenylbenzaldehydin-Aethyljodid : Eig., optische Eig. 457.
- Phenylbenzoesäure (Diphenylmonocarbonsäure) : Darst., Lösl., Eig., Schmelzp., Salze 814; Nitrirung, Verh. 815.
- Phenylbenzoesäure-Aethyläther : Formel, Eig., Siedep. 814.
- Phenylbuttersäure : Darst., Eig., Salze 742.
- Phenylbuttersäure-Benzyläther, siehe Benzylpropionsäure-Benzyläther.
- Phenylbutylen : Verh. gegen salpetrige Säure 329.
- Phenylcarbylamin : Bild. 618.
- Phenylcrotonsäure : Bild., Unters., Schmelzp., Lösl., Krystallf., Salze, Verh. 742.
- Phenylcrotonsäuredibromid : Darst., Eig., Schmelzp. 742.
- Phenyldisulfid : Bild. 385, 553.
- Phenyldibrompropionsäure-Aethyläther : Darst., Formel, Eig., Schmelzp., Verh. 798.
- Phenyldibrompropionsäure-Methyläther : Darst., Formel, Schmelzp. 798.
- m-Phenylendiamin : Verh. gegen Ameisensäure 470.
- o-Phenylendiamin : Verh. gegen Ameisensäure, gegen Propionsäure 470.
- p-Phenylendiamin : Verh. gegen Benzaldehyd 456, gegen Ameisensäure 470.
- $\beta$ -Phenylendiamin : Bild., Schmelzp., Oxydationsproduct des schwefels. Salzes 467.
- o-Phenylendiaminohlorhydrat, siehe chlorwasserstoffs. o-Phenylendiamin.
- Phenylendisulfid : Bild. 385.
- Phenylharnstoff : vermuthliche Darst., Eig., Schmelzp. 552; Lösl., Verh., Platindoppelsals, Const. 558.

- Phenylensulfid** : Bild. 884.
- Phenyllessigsäure** : Verh. gegen Phthaläureanhydrid 824; Bild. 994.
- Phenylfurfuraldehydin** : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Lösl., Platinsalz 455.
- Phenylfurfuraldehydin-Methyljodid** : Darst., Eig., Schmelzp. 457.
- Phenylglyceramin** : Bild. 525.
- Phenylglycocol** : Bromirung 776.
- Phenylglyoxylsäure** : Darst. 782.
- Phenylhydrazin** : Verh. gegen Bromäthyl 498.
- Phenylhydrosimmsäure** : Identität mit Dibenzylcarboxylsäure, Schmelzp. 821.
- Phenylmercaptan** : Bild. 384 f.
- Phenyl-Phenylderivate** : Umwandl. in Phenyl-Phenylenderivate 681.
- Phenylphosphorwasserstoff** : Bild. 865 f.; Formel, Eig., Lösl., Verh. 866.
- Phenylpropylen** : Bild. 767.
- Phenylsenföl** : Verh. gegen Glycerin und Kalilauge 855, gegen Schwefelsäureanhydrid 857; Bild. 860, 747; Verh. gegen Benzylidenchloralamin 615.
- Phenylsulfhydrat**, siehe Phenylmercaptan; siehe Thiophenol.
- Phenylsulfid** (-Monosulfid) : Bild. 384 f.
- Phenylthiocarbamins. Kalium (saures)** : Darst., Krystallf., Eig., Verh. 859; Verh. 860.
- Phenyl-o-toluidoesigsäure** : Formel, Darst., Eig., Lösl., Schmelzp., Verh., Salze 781.
- Phenyl-o-toluidoesigsäure-Aethyläther** : Eig., Darst. 781.
- Phenyl-p-toluidoesigsäure** : Formel, Darst., Lösl., Schmelzp., Verbb. mit Säuren, Salze 780.
- Phenyl-p-toluidoesigsäure-Aethyläther** : Eig., Schmelzp. 781.
- Phenyltolylsulfon** : Darst. 858.
- m-Phenyltolylsulfon** : Nichtbild. 860.
- o-Phenyltolylsulfon** : Nichtbild. 860.
- p-Phenyltolylsulfon** : Darst., Eig., Krystallf. 859; Schmelzp., Lösl., Verh. 860.
- Phenyltrimethylammoniumjodid** : Vork., Verh. 879.
- Phenylvaleriansäure-Benzyläther**, siehe Benzylbuttersäure-Benzyläther.
- Phenylxylylsulfon** : Darst., Formel, Eig., Verh., Schmelzp., Lösl. 859.
- Phenylsimmsäure** : Formel, Darst. 820 f.; Eig., Lösl., Schmelzp., Krystp., Verh., Salze 821.
- Phenylsimmsäure-Aethyläther** : Eig. 821.
- Philadelphia** : Präparate der Ausstellung 1098.
- Philippin** : Vork., Eig., Zus., Molekulargewicht, Trennung von Erbinerde und Yttererde 257; Verh. 258; Vork., Eig., Zus., Spectrum 259.
- Philippium** : Vork. 257; Spectrum, vermutliches Vork. im Sipyliit 258.
- Philippiumsalse** : Farbe 258.
- Phillipsit** : Krystallsystem, Isomorphie mit Harmotom 1256 f.; Anal. 1257 f.
- Phlobaphen** : Darst., Vork., Zus. 964; Best. 972.
- Phlogopit** : optische Eig. 1246.
- Phloridin** : Verh. 918.
- Phloroglucin** : Verh. gegen salpetrige Säure 570; Bild. 954; Darst. 985; als Reagens auf Holzstoff 1086.
- Phlorose** : Begriff, Darst., Zus., Verh., Schmelzp., Reduktionsvermögen, optische Eig. 918.
- Pholerit** : Nomenclatur, Anal. 1263.
- Phoronsäure** : Zus., Lösl., Darst., Eig., Schmelzp., Verh., Salze, Rotation, Bild. 648.
- Phosgenas**, siehe Kohlenoxychlorid.
- Phosphate** : Einfluss auf die Knochenbildung 987; Vork. in Darmsteinen 1008; Darst. der sauren aus basischen 1124.
- Phosphorylchlorid** : Verh. gegen Wasser oder phosphonylige Säure 865; Bild. 866.
- Phosphonylige Säure** : Verh. 865.
- Phosphoryloxychlorid** : Bild. 866.
- Phosphonylsäure** : Bild. 865 f.
- Phosphonyltetrachlorid** : Bild. 866.
- Phosphor** : Substitution von Chlor in dem sauren Chlorid durch Sauerstoff 103; Wärmeentwicklung mit Sauerstoff, Chlor, Chlor und Sauerstoff, Brom und Jod 107; Spectrum 174; Lösl. in Essigsäure 223, in Stearinsäure, Verh. gegen Ameisensäure 224; Bedeutung für die Pflanzen 940; Best. im Eisen und Stahl 1049; phosphorartige Substanz im thierischen Organismus 1091; Abscheid. aus Rohstein

- 1102 f.; im Eisen 1108; Anw. des amorphen Phosphors beim Kupferguß, Phosphorbronzen 1109; Bedeutung für das Eisenhüttenwesen 1117.
- Phosphorbronzen : Darst. 1109.
- Phosphorigsäureanhydrid : Bildungswärme 107.
- Phosphorigs. Didym : Eig. 248.
- Phosphorigs. Lanthan : Zus., Eig. 250.
- Phosphorit : Vork., Anal. 228.
- Phosphorkupfer : Darst. 1110.
- Phosphormolybdänsäure : Formel, Verh., Zus. der Niederschläge mit den Alkalien 1048f.
- Phosphormolybdäns. Chloropurpureokobalt : saures und normales, Darst. 282.
- Phosphoroxychlorid : Bildungswärme, Bild. aus Phosphortrichlorid 107.
- Phosphorplatinchlorür : Verh. gegen Platinchlorür 815.
- Phosphorsäure : gewöhnliche, (Ortho-)  $\text{PO}_4\text{H}_3$ , Schmelzp. 85; Neutralisationswärme mit Kalk, Baryt und Strontian 97; Bild. aus Phosphorpentachlorid, aus Phosphortrijodid 107; Vork. in einer unreinen Salzsäure 218; Einfluß auf die Bild. von Essigsäureäthyläther 516; Best. in Blättern 945; Best. in russischen Weizen- und Roggensorten 961 f.; Vork. in den Charkot'schen Krystallen 1004; Fällung mit molybdäns. Ammonium, Best. 1048 f.; Best. in Handelsproducten 1057; Einfluß auf die Fruchtbarkeit des Bodens, Einw. auf Calciumcarbonat und Mergel 1142; Best. im Bier 1159.
- Phosphorsäureanhydrid : Bildungswärme 107.
- Phosphorsäure-Thymoläther : Fluorescenz 162.
- Phosphors. Alkalien : Nachw. im Mehl 1156.
- Phosphors. Aluminium (Monophosphat) : Darst., Eig., Verh., Lösl. 272; wahrscheinliche Bild. 273.
- Phosphors. Aluminium (Mono-Diphosphat) : Darst., Eig., Zus., Verh. 273.
- Phosphors. Aluminium (Triphosphat) : Darst., Eig. 273; Lösl., Eig. 1069.
- Phosphors. Benzaldiacetonamin : Eig. 447.
- Phosphors. Beryllium-Ammonium : Darst., Eig. 1059.
- Phosphors. Calcium : Bedeutung für die Pflanzen 940; saures, Verh. im Boden 1144; dreibasiches, Best. in der Knochenkohle 1152f.
- Phosphors. Didym ( $\text{DiPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) : Eig. 248.
- Phosphors. Didym [ $\text{Di}_2(\text{PO}_4\text{H})_2$ ] : Eig. 248; Nichtexistenz 251.
- Phosphors. Eisen : Anw. 1128.
- Phosphors. Eisen (Monoferrorophosphat) : versuchte Darst., Verh. 270; Darst., Eig., Verh. 271.
- Phosphors. Eisenoxyd (Ditriferrirphosphat) : Darst., Eig. 272.
- Phosphors. Eisenoxyd (Monoditriferrirphosphat, Winckler'sches Salz) : Bild. 271; Darst., Eig., Krystallf. 272.
- Phosphors. Eisenoxyd (Mono-Ferrirphosphat) : Bild., Eig. 270; Darst., Eig., Krystallf., Verh. 271 f.
- Phosphors. Eisenoxyd (Triferrirphosphat) : Bild., Eig. 270, 271; Darst. 272.
- Phosphors. Lanthan : verschiedene 250 f.
- Phosphors. Lithium : Zus. 1057.
- Phosphors. Magnesium : Bedeutung für die Pflanzen 940.
- Phosphors. Magnesium-Ammonium : Vork. in Darmsteinen 1008.
- Phosphors. Mangan : natürliche Manganphosphate 1230 f.
- Phosphors. Natrium : Einw. auf Zink 1108.
- Phosphors. Natrium (Ortho-, neutrales, secundäres) : Lösungswärme 88; Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalte 86; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 91; Ursache der Aufnahme von Chlorwasserstoff 228; Gehalt im Bluteserum der Grasfresser 998.
- Phosphors. Natrium (Pyro-) : Lösungswärme 88.
- Phosphors. Natrium-Ammonium (Phosphorsalz) : Lösungswärme 88.
- Phosphors. Salze : Darst., Eig., Verh. 269 f.; Absorption durch den Boden 1140; natürlich vorkommende, Pyrophosphorit 1227f.; Rhabdophan, Phosphorite 1228; Lasulith, Türkise 1229 f.; Variscit, Evansit, neue Manganphosphate 1230 f.; Strengit 1234.

- Phosphorwasserstoff: gasförmiger, fester, Bildungswärmen 98; Reduction von übermangans. Kalium 276.
- Photographie: des rothen und infraröthen Spectrums 187 f.; Entwicklung photographischer Bilder 1196.
- Phtalaldehyd: Const. 624.
- Phtalaldehydsäure: sogenannte, Zus. 624.
- Phtalanile: substituirte, Darst., Unters. 789 f.
- Phtalanilsäure: Bild. 624.
- Phtaleine: Verh. gegen Chlor oder unterchlorige Säure 562.
- Phtaleinhydrat: Nichtbild. 630.
- Phtalid: Begriff, Const., Verh. 624.
- m-Phtalimidobenzoesäure: Darst., Schmelzp., Lösl., Silbersalz 790.
- o-Phtalimidobenzoesäure: Formel, Darst., Lösl., Eig., Schmelzp., Silbersalz 790.
- Phtalitanil: Bild., Zus. 624.
- Phtalsäure: Lösl. in Alkohol und Aether 58; Bild. 788 f., 816; Darst. 1184; Gewg. 1185.
- Phtalsäure-Anhydrid: Elektrolyse und Leitung 148; Verh. gegen Propionsäureanhydrid und propions. Natrium, gegen Phenyllessigsäure 824, gegen Isobuttersäure und Natriumacetat 826; Verh. mit Benzidin 614.
- Phtalsäurephenon: Siedep. 67.
- Phtalyläthyliden: vermuthliche Bild. 825.
- Phtalylpropionsäure: Zus., Darst., Verh., Schmelzp. 824; Verh. 825 f.
- Phtalylpropions. Silber: Eig. 824.
- Phtalylpropionamid: Zus., Darst., Schmelzp. 824.
- Phylloxera: Vertilgung 945.
- Phytosterin: Vork., Darst. 956 f.; Schmelzp., Zus., optische Eig. 957.
- Picolin: Identität der Dicarboxyridensäure aus Picolin mit der aus Chinin 877.
- Picolinderivate: Unters. 488 f.
- Picotit: Vork. 1817.
- Picroconin: Darst. 904.
- Picroconitin: Verh., Const. 904.
- Pikramid: Darst. einer neuen Base durch Einw. von Schwefelammonium 465 f.; Doppelverbh. 466.
- Pikramid-Anilin: Darst., Eig., Verh. 466.
- Pikramid-Benzol: Darst., Eig., Verh. Zus. 466.
- Pikramid-Dimethylanilin: Eig. 466.
- Pikramid-Toluol: Darst., Eig. 466.
- Pikramid-o-Toluidin: Eig. 466.
- Pikramid-p-Toluidin: Eig. 466.
- Pikraminsäure: als Indicator für die Alkalimetrie 1056.
- Pikrinsäure: Neutralisationswärme durch Natron 96; Bild. 544, 550; Darst. 986; Einw. auf Mineralien 1197.
- Pikrinsäure-β-Dinaphtylanthrylen: Zus., Eig., Darst. 898.
- Pikrins. Bensaldiacetonamin: vermuthliche Bild., Eig. 447.
- Pikrins. Chlorpurpurecobalt: Darst., Eig. 281.
- Pikrins. Diäthylhydrasin: Lösl., Eig., Verh. 491.
- Pikrins. Propenylphenylendiamin: Lösl., Eig. 471.
- Pikrins. Safranin: Spectrum 180.
- Pikrins. Salz: einer neuen Farbb., Darst., Eig. 463.
- Pikrosclerotin: Unters. 915.
- Pikroterphroit: Begriff, Vork., Zus. 1239.
- Pikrylchlorid: Verh. gegen Benzol 466.
- Pilocarpin: aus Jaborandi, Lösl. 1683.
- Pilze: Einw. auf Kartoffeln 960; Wirk. auf stickstoffhaltige Nahrungsmittel 1022.
- Pilzschleim: Vork. 1080.
- Pimarsäure: Const. 884.
- Pimars. Calcium: trockene Destillation 834.
- Pimelinsäure: Synthese, Eig., Lösl., Siedep., Krystallf., Salze 734 f.
- Pinakolin: Darst. 409; Darst., Umwandl. in Trimethylacetsäure 527.
- β-Pinakolin des Styrolenalkohols: Identität mit Phenylacetaldehyd 535.
- Pinakoline aus Styrolenalkohol: Const., Darst., Eig., Lösl., Siedep., Verh. 535; Unters. 634.
- Pinakon: aus Aceton, Darst. des Hydrats 877; Identität mit Tetramethyläthylenglycol 527, 536.
- Pinakone: Unters. 634.
- Piniensamen: Ferment 1035.
- Pinus Cembra: Terpentin 983.
- Pinus Halepensis: Terpentin 983.
- Pinus Ledebourii: Unters. des Terpentinöls 889 f.
- Pinus Pumilio: Terpentin 983.

- Pinus sylvestris** : Unters. des Terpen-  
tins 889 f.
- Piperonal** : Formel, Schmelzp. 766.
- Piperonylalkohol** : Formel, Schmelzp.  
766.
- Piperonylsäure** : Formel, Schmelzp.  
765; Darst., Vork., Salze 776 f.;  
Aether, Verh. 777; Vork., Salze, Reac-  
tionen, Verh. 969.
- Piperonylsäure-Aethylläther** : Formel,  
Eig. 777; Darst. 969.
- Pisanit** : Vork., Krystallf., Anal. 1224.
- Pitakall** : Darst. 599.
- Pitchere**, siehe Pituri.
- Pituri** (Pitchere) : Alkaloid 915.
- Piturin** : Vork., Darst., Eig., Lösl., Salze  
915.
- Plagioklas** : Vork., Anal. 1267.
- Planarien** : chemische Unters. der grün-  
en 1018.
- Planeten** : interplanetare Atmosphäre  
1281.
- Plasma** : des Blutes, Kohlensäureabsorp-  
tion 996.
- Plastilina** : Darst. 1139.
- Platin** : Verh. gegen Chlorwasserstoff  
113; Verh. zu Sauerstoff 123; Anw.  
zu einem neuen galvanischen Element  
123; Einw. erhitzter Platten auf Flüs-  
sigkeiten 185, 186; Eindringen von  
Wasserstoff 189; galvanische Polari-  
sation von Platin in Wasser 140, 141;  
Verh. gegen Aluminium 244 f.; Lösl.  
in Schwefelsäure 809; Verh. des glü-  
henden gegen Kohlenwasserstoffe 867 f.;  
Anw. zur Elementaranalyse 1070;  
Darst. von Drähten 1114.
- Platinamalgame** : Impulsion elektroly-  
tischer Flüssigkeiten in Contact damit  
155.
- Platinammoniumverbindungen** : Unters.  
809.
- Platinblech** : optische Grade eines in  
der Rothgluth einer Lampe erhitzten  
Platinblechs, eines in der Rothweiss-  
gluth eines Gaslithrohrs erhitzten Pla-  
tinblechs 68.
- Platinchlorür-Chlorkalium** : sp. G. 26.
- Platinurze** : Gehalt an Davyum 318.
- Platinoxyd** : Verh. gegen Chlor 108.
- Platinoxyde** : Dissociation 128.
- Platinoxydhydrat** : Verh. gegen Ammo-  
niak 312.
- Platinschwamm** : Versuch einer Erklä-  
rung der katalytischen Wirkung des-  
selben 9.
- Platintiegel** : zum Trocknen von Nieder-  
schlägen 1039.
- Platinverbindungen** : Darst. stickstoff-  
haltiger aus Platinsalmiak 809 f.
- Platinwasserstoff** : reducirende Wirk.  
192.
- Platojodonitrite** : Unters. 312 f.
- Plattwürmer** : Sauerstoffausscheidung im  
Sonnenlichte 1012 f.
- Plectogyne variegata** : Blätter 951.
- Plinian** : Krystallf. 1205.
- Plumbomanganit** : Formel, Beschreibung  
1206; Zus. 1207.
- Poclé**, siehe *Alstonia spectabilis*.
- Podophyllum peltatum** : Unters. des  
Rhizomes 976.
- Poh' di Bahia**, siehe Gaspulver..
- Poirrier's Orange** : Darst. 488; I. und  
II. Const. 487.
- Polarisation** : galvanische, von Platin in  
Wasser 140, 141.
- Polariskop**, siehe Apparate.
- Pollucit**, siehe Pollux.
- Pollux** : Gemenge mit Petalit 1355.
- Polyglycerine** : Bild. 523.
- Polygonum tinctorium** : indigobildende  
Substanz 1193 f.
- Polyjodide** : Darst., Zus., Eig. 285 f.
- Ponsoelion** : Darst. 1194 f.; Eig., Zus.  
1195.
- Porcellanerde** : Bläuen gelbbrennender  
1189.
- Porphyrin** : Unters., Vork. 898; Vork.  
969.
- Posepnyit** : Begriff, Vork., Anal., Be-  
schreibung, Lösl., Beziehungen zum  
Ozokerit 1276.
- Posidonieneschiefer** : Anal. 1291.
- Potalia amara** : Unters. des Extractes  
974.
- Potasche** : Darst. aus Schwefelkalium  
1181 f.; Fabrikation 1144.
- Präcipitat** : weißer phenylirter, Verh.  
gegen Jod 464.
- Prehnit** : Verh. 1198; Vork. von Chrom-  
granat auf Prehnit 1240.
- Preishefe** : Fabrikation 1154; Gewg.  
1159.
- Processse** : chemische, Gesetze 16.
- Propane** : gechlorte, Regelmäßigkeiten  
der Siedep. 87.



- Propargylalkohol : Unters., Derivate 527.  
 Propenylbenzoesäure : Darst., Lösl., Schmelzp., Unters., Salze 805.  
 Propenylbenzoesäure-Methyläther : Formel, Bild. 805; Darst., Schmelzp., Siedep., Verb., Polymeres 806.  
 Propenylbenzol : vermuthliche Bild. 805.  
 Propenylphenyldiamin : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., 470; Salze 471.  
 Propionamid : Bild. 840.  
 Propionamidinchlorhydrat : Darst., Zus., Eig., Verb. 840.  
 Propionessigs. Baryum : Krystallf., Bild. 1020 f.  
 Propionitril : Verb. gegen Chlorwasserstoff und Isobutylalkohol 840; Verb. 694.  
 Propionsäure : Entziehung von Kali, Natron und Ammoniak aus ihren propions. Salzen durch Ameisensäure, relative Affinität 29; Einw. auf o-Phenyldiamin 470; Vork. 674; synthetische, Krystallf. von Salzen 692; vermuthliche Bild. 876; Gewg. 1185.  
 Propionsäure-Aethyläther : Verb. 741.  
 Propionsäureanhydrid : Umwandl. in Phtalylpropionsäure 828.  
 Propionsäure-Benzyläther : Verb., Darst., Eig., Siedep., sp. G. 741.  
 Propionsäuregährung : Spaltpilz, Verlauf 1020; von milchs. Calcium 1021.  
 Propionsäure-Leucin : Bild. 938.  
 $\alpha$ -Propionylpropionsäure-Aethyläther : Bild., Const., Siedep., Formel 741.  
 $\beta$ -Propionylpropionsäure-Aethyläther : Siedep., Formel 741.  
 Propionylrhamnetin : Formel, Darst., Eig., Schmelzp. 927.  
 Propiophenoncarbonsäure : Bild., Eig. 824.  
 Propiophenoncarbons. Silber : Eig. 824.  
 Propylaldehyd : Bild. 409, 524.  
 Propylalkohol : Vork. 518; Esterbild. 514.  
 Propylamin : Elektrolyse und Leitung 149.  
 Propylbenzoesäure : Bild., Zus., Krystallf., Schmelzp., Lösl. 394.  
 o-Propylbenzoesäure : Darst., Eig., Zus. 824.  
 p-Propylbenzoesäure : Unters. 804.  
 Propylbenzoes. Baryum : Zus., Eig. 894.  
 Propylbenzoes. Calcium : Zus., Eig. 894.  
 Propylbromid : Verb. gegen Benzol und Aluminiumbromid 884.  
 Propylderivate : isomere, Unters. 872.  
 Propyldimethylaminol : Esterbild. 515.  
 Propylen : Refraction gegen Luft 106; Verb. gegen Chlorbromlösung 408.  
 Propylenbromür : Verb. gegen Wasser und Bleioxyd 409.  
 Propylenchlorür : Verb. gegen Wasser und Bleioxyd 409.  
 Propylenglycol : Verb. beim Erhitzen, gegen Wasser 409; Siedep., Verb. 524.  
 Propylglycol : Verb. in wässriger Lösung 524.  
 Propylphenol : Nichtbild. 808.  
 m-Propylphenol : Darst., Siedep., Erstp. 810; Eig., Schmelzp., Lösl., Verb., Sulfosäure, Bromderivate 811.  
 o-( $\beta$ )-Propylphenol : Eig., Siedep., sp. G., Carbonsäure, Methyläther 585.  
 p-Propylphenol : Verb. gegen Kohlensäure 585.  
 o-Propylphenolcarbonsäure : Schmelzp., Salze, Const. 585.  
 p-Propylphenolcarbonsäure : Darst., Const., Schmelzp., Salze 585.  
 Propylpyrogallussäure : Darst., Schmelzp., Lösl., Verb. 586.  
 Propylpyrogallussäure-Dimethyläther : Vork. 585; Verb., Acetylverbindung, Chinon, Hydrochinen, Benzoylverbindung 586.  
 Propylsalpetrige Säure : Darst., Zus., Eig., Verb. 691 f.; Bild. 692.  
 Propylschwefels. Baryum : sp. G. 26.  
 Protalbin : Darst., Verb. 938.  
 Protein : vermuthliches, Bild. 935.  
 Proteinstoffe : Best. in der Hefe 1156.  
 Protocatechualdehyd : Formel, Schmelzp. 766; Anw. zur Synthese der Dinoc-kaffeesäure 802.  
 Protocatechursäure : Säuren 764 f.; Aldehyd, Alkohole 766 f.  
 Protocatechusäure : Formel, Schmelzp. 765 f.; Verb. gegen salpetrige Säure 771 f.; Bild. 777; Verb. 802; Bild. 963; Verb. gegen Pankreas 991 f.; Verb. 992.  
 Protocatechusäure-Methyläther : Formel 768; Darst., Eig., Schmelzp., Verb. 769.  
 Protocatechusäuren : methylirte, Derivate 767 f.  
 Protocatechus. Diphloroglucin : Monoanhydrid, Dianhydrid 954.  
 Protoplasma : Vork. 945.  
 Protovermiculit : Begriff, Eig., Verb., Formel 1247; Anal. 1248.  
 Pseudoaconin : Bild., Darst., Eig., Lösl. 900; Reactionen, Salze 901; Const. 902; Verb. 903.

- Pseudoaconitin** : Unters., Vork., Zus., Lösl., Eig., Salze, Reactionen 899 f.; Schmelzp., Verh. 900 f.; Const. 901.
- Pseudobrookit** : Vork., Anal., Krystallf. 1214 f.
- Pseudobutylen** (Dimethyläthylen) : Darst., Bild. 373.
- Pseudobutylenbromür** : Verh. gegen Wasser und Bleioxyd 409.
- Pseudocumenol** : Darst., Schmelzp., Siedep., Lösl., Eig., Verh. 583 f.; Const. 584; Verh. 855.
- Pseudocumenolsulfonsäure** : Schmelzp., Eig., Verh. 856.
- Pseudocumenolsulfosäure** : Darst., Salze, Verh. 583; Const. 584; Darst., Eig., Krystallf., Verh., Salze 855 f.; Chlorid 856.
- Pseudocumol** : Const. 584; Darst. 796.
- Pseudocumoldisulfid** : Darst., Schmelzp. 856.
- Pseudocumolschwefelsäure** : Verh. 583.
- Pseudocumolsulphydrat** : Eig., Darst., Schmelzp., Salze, Verh. 856.
- Pseudodithioanilin** : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Formel 461.
- Pseudoindol** : Unters. 934.
- Pseudomorphosen** : Speiskobalt nach Schwerspath, Dechenit nach Bleiglianz, Brauneisen nach Beryll 1277 f.; Lithiophorit nach Liösvrit, Speckstein nach Augit und Enstatit, Quarz nach Kalkspath, Feldspathpseudom. 1278 f.
- Pseudophenanthren** : Vork. im Rohanthracen, Darst., Eig., Zus., Schmelzp., Oxydationsproduct 898.
- Pseudophenanthrenchinon** : Darst., Eig., Schmelzp. 898.
- Pseudophenanthren-Pikrinsäure** : Eig., Schmelzp. 398.
- Pseudopurpurin** : Vork. in der Krappwurzel, Verh. 1198.
- Pseudorolsäure** : Eig., Darst., Vork. 597 f.; Verh., Zus. 598.
- Ptilomelan** : unipolare Elektricitätsleitung 146; Zus., Bild. 276; Verh. 1198.
- Ptomain**, siehe Cadaveralkaloid.
- Puddeln** : Entphosphorung des Eisens 1108.
- Pulver** : Vereinigung des Pulvers fester Körper durch Druck 68.
- Purpureochromverbindungen** : Darst., Eig. 374.
- Purpureokobaltsalze** : Unters. 278 f.
- Purpurin** : Fluorescens mit Alaun in ätherischer Lösung 162; Absorptionsspectrum 178; Darst. eines sechsten Isomeren, Eig., Verh. 609; Bild. 611, 663; Darst., Verh. 664; aus Anthrarufin, Darst., Eig., Lösl., Salze 667; Darst. 1189 f.; Vork. in der Krappwurzel 1198.
- ε-Purpurin** : Vergleich mit Purpuroxanthincarbonensäure 611.
- Purpuroxanthin** : Vork. in der Krappwurzel 1198.
- Purpuroxanthincarbonensäure** : Vergleich mit ε-Purpurin 611.
- Pyridin** : Bild. 439; Verh. gegen Natrium 439 f.; Constitutionsformel 441; Bild. 896.
- Pyridintricarbonensäure**, siehe Berberonsäure.
- Pyrite** : Verarbeitung schwefelreicher Pyrite 1118; Uebergang des Arsens in die Schwefelsäure 1122; siehe Schwefelkiese.
- Pyroantimons. Kalium** : Verh. gegen Luteokobaltsalze 278.
- Pyrocondensation** : Gesetz 681.
- Pyroelektricität** von Krystallen : Erklärung 187.
- Pyrogallolmonooätherschwefels. Kalium** : Const., Darst., Eig., Lösl., Verh. 541.
- Pyrogallussäure** : Bild. 528; Einw. auf Mineralien 1197.
- Pyrogallussäure-Diäthyläther** : Umwandl. in Aethylcedrret, Darst. 568f.; Schmelzp., Verh. 569.
- Pyrogallussäure-Dimethyläther** : Zus., Beziehung zu Cedrret (Cörlignon), Darst. 567 f.; Eig., Schmelzp., Siedep., Verh. 568; Umwandl. in Pitakall 599.
- Pyrogallussäure-Monoäthyläther** : Darst. 568 f.
- Pyrogallussäure-Triäthyläther** : Zus., Darst., Eig., Schmelzp., physikalisches Verh. 569.
- Pyrokatechusäure** : Darst. 985.
- Pyrolusit** : Verh. gegen Citronensäure 1198.
- Pyrometer** : Unters. 67.
- Pyromorphit** : Verh. gegen Citronensäure 1198.
- Pyrophosphorit** : Beschreibung, Vork., Anal. 1227 f.

- Pyrophosphors. Chlorepurpureokobalt : saures und normales, Darst., Eig. 282.
- Pyrophosphors. Kalium : Verh. gegen Luteokobaltsalze 278.
- Pyrophosphors. Lanthan : Zus. 250, 251.
- Pyrophosphors. Natrium : Lösungswärme 83; Lösungswärme des wasserfreien und wasserhaltigen 86; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 91; Verh. gegen Luteokobaltsalze 278.
- Pyrophosphors. Salze : Uebertritt in den Harn 1009 f.
- Pyroschleimsäure : Umwandl. in Mucobromsäure 709; Verh. gegen Brom 719.
- Pyroschleimsäureätherdibromid : Darst. 719; Eig., Verh. 720.
- Pyroschleimsäureäthertetrabromid : Darst. 718 f.; Zus., Schmelzp., Verh. 719.
- Pyroschleimsäureäthyläther : Verh. gegen Brom 718 f.
- Pyroschleimsäuretetrabromid : Darst., Eig., Lösl., Verh., Schmelzp. 719.
- Pyroschwefelsäure : Einw. auf Selenetetrachlorid 207.
- Pyrosulfurylchlorid : Verh. gegen Selenetetrachlorid 208.
- Pyroterebinschwefels. Natrium : Anw. in der Türkischrothfärberei 1193.
- Pyrotraubensäure (Acetylamidsäure) : Formel 697; Synthese, Verbb. mit Sulfiden der Alkalien und alkalischen Erden 698 f.
- Pyrotraubens. Baryum : Verh. gegen schweflige Säure 700.
- Pyrotraubens. Calcium : Verh. gegen schweflige Säure 699.
- Pyrotraubens. Strontium : Verh. gegen schweflige Säure 699 f.
- Pyrotritisäure : Darst., Schmelzp., Lösl., Eig. 731; Verh., Natriumsalz 732.
- Pyrotritisäureäthyläther : Darst., Eig., Siedep., Verh. 731; Const. 733.
- Pyroweinsäure : normale, siehe Glutarsäure.
- Pyroxanthin : Zus., Eig., Krystallf., Verh. gegen Brom 864 f.
- Pyroxanthindibromid, siehe Dibrompyroxanthin.
- Pyroxen : Anal. 1250 f.; Verh. gegen Nephelin 1261.
- Pyroxylin : Entsäuerung 1188.
- Pyrrul : Unters., Derivate 630 f.; Bild. 988.
- Quarz : Wärmeleitungsfiguren, Aetzversuche an Quarzkrystallen 6; optisches Drehungsvermögen 186 f.; Trennung von Kieselsäure 1054; Einschlüsse 1212; künstliche Darst. Krystallf., Aetzversuche, Wachsthum der Krystalle 1213 f., pyrogen 1214; Pseudom. nach Kalkspath 1220, 1278.
- Quarzporphyr : Vork., Anal. 1285 f.
- Quarssandstein : Anal. eines kalkigen 1291.
- Quarstrachyt : Anal., Vork., mikroskopische Unters. 1286.
- Quassiarinde : Fluorescenz der Tinctur 162.
- Quebracho colorado (*Loxopterigium Larentii*, Griesbach) : Harn 984.
- Quecksilber : Bildungswärme 100; Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod 102; Einw. auf Wasserstoffsäuren 112; Verh. zu Chlorwasserstoff 118; Anwendung zu einem neuen galvanischen Element 133; Leitungswiderstand 141; Impulserscheinungen elektrolytischer Flüssigkeiten in Contact mit Quecksilberoberflächen 154, 155; Verh. bei der Spectralanalyse 172; Spectrum 174; Verh. gegen Aluminium 244; Reinigung 302; Verh. gegen gekauten Schwefel und Selen 1045; elektrolytische Best. 1068; Nachw. in thierischen Substanzen 1090 f.; Metallurgie 1118.
- Quecksilberäthyl : elektrische Leitung 149.
- Quecksilberbromid, siehe Bromquecksilber.
- Quecksilberchlorid, siehe Chlorquecksilber.
- Quecksilbercyanid, siehe Cyanquecksilber.
- Quecksilberdinaphtyl : Verh. gegen Arsenchlorid 867.
- Quecksilberdiphenyl : Einw. auf Zinnchlorid 862, auf Monophenylarsenchlorid 868 f.

- o-Quecksilberditoly: Schmelzp., Reini-  
gung 871.
- p-Quecksilberditoly: Schmelzp., Reini-  
gung 871.
- Quecksilberluftpumpe, siehe Luftpumpe.
- Quecksilberimidisulfons. Baryum: Anw.  
s. Darst. von Amidosulfonsäure 211.
- Quecksilberjodid, siehe Jodquecksilber.
- Quecksilbermethyl: elektrische Leitung  
149.
- Quecksilbermonophenylchlorid: Bild.  
869.
- Quecksilberoxyd: Zersetzungswärme  
mit H<sub>2</sub>S 101; Bildungswärme 106.
- Quecksilberoxyd-Quecksilbercyanid:  
sp. G. 25.
- Quecksilberoxydsalze: Verh. 1054.
- Quecksilbersalze: Verh. gegen Alumi-  
nium 244 f.
- Quecksilbertellurat: Vork. 1226.
- Quellwasser, siehe Wasser, natürlich  
vorkommendes.
- Quercit: Verh. gegen Borax und Bor-  
säure 518, gegen Kalihydrat, gegen  
Eisessig, gegen Salzsäure 528, gegen  
Bromwasserstoff, Krystallf. 529, 528;  
Buttersäuregährung 1018.
- Quercit, essigsaurer, siehe Essigsäure-  
Quercit.
- Quercitan: Monochlorhydrin, Bild. 529.
- Quercitin: angebliche Identität mit  
Rhamnetin 928.
- Quercitrin: Identität des daraus dar-  
gestellten Isodulcits mit Rhamnodul-  
cit 529 f.; angebliche Identität mit  
Xanthorhamnin 928.
- Quiniretin: Bild., Zus., Lösl., Eig., Re-  
actionen, Sulfat 890.
- Quinquina jaune de Mutis: Unters. 874.
- Quinquina pitayo: Unters. 874.
- Quinquina rouge de Mutis: Unters.  
874.
- Quinquina rouge pâte: Unters. 874.
- Quinquina rouge vif: Unters. 874.
- Rachitis: Erzeugung 987.
- Räucherlack: Material 1186.
- Räucherpulver: Material 1186.
- Rainfarnöl, ätherisches: Eig., Verh.,  
sp. G., Siedep., Unters. 980.
- Rapsöl: Moderaterampe mit Rapsöl,  
optische Grade 68.
- Rauschgelb, siehe Auripigment.
- Reactionen: Umkehrung 18; die durch  
dunkle Entladung eingeleitet werden  
19.
- Realgar: Verh. gegen Wasser 125.
- Reben: Bild. von Alkohol in beblätter-  
ten Zweigen 1017.
- Reddingit: Vork. 1230; Eig., Zers.,  
Krystallf., Formel 1232; künstliche  
Darst., Anal. 1233 f.
- Reduction: Tabelle 192.
- Reductionen: bei Fäulnisprocessen  
1023.
- Reis: Gewg. von Glucose 1148; Reis-  
bier 1160.
- Resorcin: Aetherschweifelsäuren 540;  
Bild. 547; Verh. gegen Salzsäure  
554, gegen Sulfurylchlorid 556 f.,  
gegen Oxalsäure 560; Umwandl. in  
Phtalsäure und in Fluorescein 789;  
Verh. gegen Trimellithsäureanhydrid  
835; technische Gewg. 1187; Farb-  
stoffe mit Diazoverbb. 1183; Darst. im  
Großen 1184 f., von Fluorescein 1186.
- Resorcinditherschweifels. Baryum: Zus.,  
Eig., Verh. 540.
- Resorcinditherschweifels. Kalium:  
Darst., Lösl., Eig., Verh. 540.
- Resorcindithyläther: Verh., Siedep.  
768.
- Resorcindibenzoesat, siehe benzoes. Re-  
sorcin.
- Resorcinmonoätherschweifels. Kalium:  
Darst. 540; Eig., Krystallf., Verh.  
541.
- Respirationsprocess: Unters. 985.
- Retinalith: Verh. 1198.
- Retinapigment: Lösl., Reactionen, Verh.,  
vermuthliche Identität mit Luteln  
1012.
- Rhabarber: Anal. 965 f.
- Rhabdophan: Begriff, Zus. 1228.
- Rhamnegin von Lefort: Identität mit  
 $\alpha$ -Rhamnegin und Xanthorhamnin 926.
- $\alpha$ -Rhamnegin: Identität mit Xantho-  
rhamnin und Rhamnegin von Lefort  
926.
- Rhamneginsucker: vermuthliche Bild.  
928.
- Rhamnetin: Bild. 926; Darst., Zus.,  
Eig., Lösl., Acetylierung, Derivate 927  
f.; Identität mit Quercetin 928.
- Rhamnodulcit: Identität mit Isodulcit  
529 f.; Bild. 926; Darst., Eig., Schmelzp.,

- Zus., Verh., Lösl., Rotation, Reductionsvermögen, Krystallf., vermuthliche Identität mit Isodulcit 928.
- Rhamnus frangula*: Frangulinsäure 967.
- Rhamnus infectorius* (Amara-Gelbboeren): Unters. 924 f.
- Rheumarten: Anal. 965 f.
- Rhizopus nigricans*: Verh. gegen Rohrzucker 1016.
- Rhodanäthénylisodiphenylamidin: Darst., Eig., Krystallf., Lösl. 747.
- Rhodanammonium: Einw. auf Chloralhydrat 613; Darst. 1123; Umwandl. in Ferrocyankalium 1124.
- Rhodanbensenyldiphenylamidin: Bild. 744; Eig., Schmelzp. 745.
- Rhodanocalcium: Darst., Anw. 1123; siehe Schwefelcyanocalcium.
- Rhodankalium: Oxydation durch übermangans. Kalium 275; Umwandl. in Ferrocyankalium 1123 f.; siehe auch Thiocyankalium.
- Rhodannatrium: Best. im Speichel 1091 f.
- Rhodanthallium: Bild., Darst. 292.
- Rhodanverbindungen: synthetische Darst. 1123.
- Rhodanwasserstoff: Bild. 747 f.
- Rhodium: Verh. zu Sauerstoff 124.
- Rhodiumoxyd: Dissociationsspannung 124.
- Rhodonit: Vork. 1254.
- Rhyolith: Quarzeinschlüsse 1213.
- Ricinusöl-schwefels. Natrium: Anw. in der Türkischrothfärberei 1193.
- Ripidolith: Verh. 1198.
- Roccelin: Darst. 483.
- Roggen: Unters. des Samens 946 f.; Unters. russischer Sorten 961 f.; Unters. 962; Nachw. im Kaffee 1163.
- Roggenmehl: Erk. 947.
- Rohanthrachinon: Reinigung 1188 f.
- Rohbensin, siehe Bensin.
- Roh Eisen: Best. des Mangans 1062; äußere Erscheinung und Elg. 1098; Hamoirprocals 1099 f.; Abscheid. des Phosphors 1102 f.
- Rohfaser: Verh. 987.
- Rohrzucker, siehe Zucker.
- Rohschwefel: Verarbeitung auf Schwefel 1117 f.
- Rohsoda, siehe Soda.
- Rohsucker, siehe Zucker.
- Rosa gallica*: Farbstoff der Blumenblätter 970.
- Rosa remontana*, siehe Gartenrose.
- Rosanilin: Beziehung zu Triphenylmethan 478; Darst., aus o-Toluidin, Umwandl. in Diazososanilin 480; Unters. des daraus entstehenden Dioxycenzophenons 631; Darst. der als Farbstoffe verwendbaren Sulfosäuren 1180; Umwandl. in Hofmannviolett 1182.
- Rosaniline: Unters., Const. 478 f.; Bildungsweisen 482.
- Rosanilinsulfosäuren: Darst. 1180.
- Roscoolith: Formel, Anal., Vork. 1273 f.
- Roseochromverbindungen: vermuthliche Existenz 274.
- Roseokobaltchlorid: vermuthliche Bild. 279.
- Roseokobalthydrat: vermuthliche Bild. 279.
- Rosolsäure: Bild. 481; aus Diazoprosanilin 482; aus technischem Fuchsin, Vergleich mit Aurin 595; Const. 596; als Indicator bei der Best. der Säure in Oelen 1168; sechsfach-methoxylierte, siehe Eupittonsäure.
- Rosolsäuren: Const., Formel 482; Verh. und Darst. verschiedener im Corallin. 596 f.; Verh., Krystallf., Eig. 597.
- Rostkastanie: Unters. der Zweige auf Fermente 1036; Stärkegewinnung 1153.
- Rotheisenstein: Verh. 1198.
- Rothgiltigerz, Lichtes: Krystallf. 1208 f.; dunkles, Krystallf. 1208 f.; Anal. 1209.
- Rothholz: Spectrum des Farbstoffs 180; Nachw. des Farbstoffs im Wein 1069.
- Rothkupferers: Verh. gegen Citronensäure 1198.
- Rothnickelkies: Verh. 1198.
- Rothviolett: aus Monomethylanilin 1181.
- Rothwein: Farbstoff 1089; Asehe und Extractgehalt, Kelterung, Bereitung, Erk. fremder Farbstoffe, Darst. des Oenolins, Veränderlichkeit des Farbstoffs 1162.
- Rothsinker: Verh. gegen Citronensäure 1198.
- Rubellan: Vork. von Kupfer, Blei, Kobalt und Antimon 1281.
- Rubeosin: Darst. 562; Eig., Verh. 563.
- Rubiaceae, abessinische, siehe *Crosmeryx febrifuga*.

- Rubidium** : Spectrum 174; Absorptionsspectrum 188 f.; Vork. in der Sonne 185; Trennung des Alauns von denen des Cäsiums und Kaliums 1057 f.; Trennung von Cäsium 1058.
- Rubidiumalaun** : Vork. des natürlichen auf Vulcano 1225.
- Rubidiumdoppelsalze** : Darst., Eig. 287 f.
- Rubidiumflamme** : Eig. 160.
- Rubidiumverbindungen** : Verb. in Pflanzen 950 f.
- Rüben** : Unters. 961; Vork. von Tri-carballylsäure in einem Rübensafte 962; Best. der Nitrats 963; Ferment der Schnitzel, Gallerte 1094.
- Rüben gummi** : Verb. 1150; Natur, Isomerie mit Cellulose 1155.
- Rübenmelasse** : Anw. zur Gewg. von Chlormethyl 1185.
- Rübensäfte** : optische Best. der Saccharose, Aschengehalt 1150; Scheid. mit Thonerdehydrat 1151.
- Runkelrübe** : Unters. 961; Saft der Blätter 963; Gallerte 1054.
- Rufs** : Wärmeausstrahlung des direct abgesetzten, des mit Schwefelkohlenstoff gewaschenen 78.
- Ruthenium** : Verb. zu Sauerstoff 128.
- Rutil** : Vork., Krystallf. 1214.
- Sabadillin** : Formel 909; siehe Cevadillin.
- Sabadillinhydrat** : Bild. 908.
- Sabadilla Samen** : Alkaloide 905 f., 909.
- Sabatin** : Nichtvork., Bild. 908; Formel 909.
- Saccharit** : Unters., Bild., Vork. 1267.
- Saccharometer** : Beschreibung eines neuen 1097.
- Saccharomyces** : Einw. auf Milchsucker 1018.
- Saccharomyces cerevisiae** : Wachsthum der Unterhefe 1157.
- Saccharomyces exiguus** : Vork. 1156.
- Saccharose** : Verb. 918 f.; Invertirung 919 f.; Vork., Best. 978; optische Best. im Rübensaft 1150; siehe Zucker.
- Sadebaumöl** : Unters. 979; Gewg., Eig., Zus., Anw. 983.
- Säuger** : Phenolschwefelsäure im Harn 989.
- Säure** : aus Strychnin durch Salpetersäure entstehende, Darst., Formel, Verb., Schmelzp., Salze 910.
- Säureanhydride** : Verb. gegen wasserentziehende Mittel 322 f.
- Säurechloride** : Bild. von Farbstoffen bei Einw. auf tertiäre aromatische Basen 454.
- Säuren** : Rolle von Hilfsäuren bei der Aetherification 10; gegenseitige Verdrängung der schwachen 113, 114; Verb. verschiedener Mengen zu gelbem colloidem Eisenoxyd 127, 128; Abnahme beim Reifen der Trauben, beim Nachreifen 947 f.; Nachw. freier Mineralsäuren in Salzen 1089 f.; Best. der Säuren in Oelen 1086; Säurebild. in der Kornschlampe 1156; Best. im Bier 1158; des Weins 1161; Best. in Oelen 1168.
- Säuren, anorganische** : gegenseitige Wirk. 192.
- Säuren, aromatische** : aus Protocatechusäure, Formel, Bild., Darst., Salze, Verb. 771.
- Säuren, fette** : Verb. gegen Phosphor und Schwefel 223 f.
- Säuren, flüchtige** : des Crotonöls 717 f.; Bild. bei der Gährung 1017.
- Säuren, organische** : Lösl. in Alkohol und Aether 58; Elektricitätleitung und Elektrolyse der Anhydride 148; Esterbild. mit gesättigten Alkoholen 516 f.; einbasische, Amidine und Thiamide 744 f.; Industrie 1184; Einw. auf Mineralien 1197 f.
- Safflorcarmin** : Fluorescenz 162.
- Safran** : Farbstoff 967.
- Safranin** : Spectrum 180.
- Safraninchlorhydrat** : Spectrum 180.
- Safrosin** : Lösl., Zus., Darst., Farbe, Eig., Anw. 561; Darst. Eig. 1185.
- Salbeiblätter** : Ätherisches Oel 980 f.
- Salbeöl** : Unters. 979 f.
- Salicin** : Elektrolyse 152; Verb. 818; Zers. 929.
- Salicylaldehyd** : Verb. gegen o-Toluylendiamin 456, gegen Bensidin 615; Verb. mit Trichlormilchsäure 689 f.
- Salicylid** : Bild. 542.
- Salicylige Säure** : Bild. bei der Elektrolyse des Salicins 152.

**Salicylsäure** : Lösl. in Alkohol und Aether 58, in Wasser 58, 59, 60; Bild. aus Salicin 152; Verh. gegen Chlorjod 451; Krystallf., optische Eig., Verh. gegen Lösungsmittel, Lösl., Unters. der Säure verschiedenen Ursprunges 758 f.; innerlicher Gebrauch 759; Verh. gegen ihre Salze, Einw. auf Borax 760 f.; Umwandl. der Aldehydsäure in eine Alkoholsäure 786, in Phtalsäure 788 f.; Wirk. 945; Verh. im menschlichen Organismus 1010 f., gegen Diastase 1085; Reactionen 1079; Verh. bei Dragendorff's Alkaloidbest. 1083; Anw. zur Conservirung schlechten Brunnenwassers 1115; als Conservierungsmittel 1146; Anw. in den Brauereien 1158; zur Conservirung von Most und Wein 1161.

**Salicylsäureätherschwefels. Kalium** : Const., Darst., Eig., Lösl. 541; Verh. 542.

**Salicylsäureammoniumsalicylat** : Eig. 760.

**Salicylsäurechloralid** : Formel, Darst. 688 f.; Eig., Schmelzp., Lösl. 689.

**Salicylsäurekaliumsalicylat** : Darst., Eig., Krystallf. 760.

**Salicylsäurelithiumsalicylat** : Darst., Krystallf. 760.

**Salicylsäurenatriumsalicylat** : Bild., Eig., Zus. 759; Verh., Lösl., Darst. 760.

**Salicyls. Eisen** : als Indicator für die Alkalimetrie 1055.

**Salicyls. Natrium** : Darst., Verb. 759 f.; Wirk. 945; Verh. im thierischen Organismus 1011.

**Salicyls. Salze** : Verh. gegen Salicylsäure 760.

**Salicyls. Zink** : Eig., Zus., Verh., Lösl. 759.

**Saligenin** : Bild. bei der Elektrolyse des Salicins 152; Verh. 929.

**Saligenin-o-carbonsäure**, siehe o-Oxymethylsalicylsäure.

**Saligenin-p-carbonsäure** : Formel, Darst., Verh. Eig., Schmelzp., Lösl., Salze 787.

**Salix** : Gasgehalt der Zweige 944.

**Salmiak**, siehe Chlorammonium.

**Salmiakgeist** : Kupfergehalt des käuflichen 217.

**Salpeter** : Bild. durch Bacterien, Bild. 222; Best. des Natriums 1056;

Einführung einer Salpeterlösung in die Schwefelsäurekammer 1121; Anw. 1138; Fabrication 1144; siehe salpeters. Kalium.

**Salpetersäure** : Entstehung von Kali, Natron und Ammoniak aus ihren dichloressigen. Salzen durch Salpetersäure, relative Affinität 29; Wärmeentwicklung mit Kalilauge 118; Disassociation einer Lösung vom Eisenoxyd in Salpetersäure 126; Verh. gegen colloides Eisenoxyd 127, 128; verdünnte, Leitungswiderstand 142, 143; Erhöhung des elektrischen Leitungsvermögens des Wassers 145; Impulsion in Contact mit Amalgamen 154, 155; als Ursache einer Explosion 315; Unters. der Reductionsproducte durch Stärke, Verh. gegen arsenige Säure 220; Bild., Ursache der Bild. kleiner Mengen beim Verbrennen von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen 221; Einw. auf Gallium 254; Verh. gegen eine allotropische Modification des Kupfers 285; Einfluß auf die Bild. von Essigsäure-Aethyläther 516; Best. in Wässern 1042; Best., Reduction 1048; Verlust beim Bleikammerproceß 1121.

**Salpetersäure-Aethyläther** : Einw. auf secundäre aromatische Amine 458.

**Salpetersäure-Amidotrimethylbutylactinsäure** : Eig. 443.

**Salpetersäure-Amyläther** : Einw. auf secundäre aromatische Amine, Verh. gegen Salpetersäure und Diphenylamin 458, gegen Salpetersäure, Essig und Diphenylamin 459.

**Salpetersäure-Brucin** : Reduction der Lösungen 911 f.

**Salpetersäure-Diazobenzol** : Einw. auf o-Phenolsulfosäure 485, auf  $\beta$ -Naphtholsulfosäure 488.

**Salpetersäure-Guanidinmonokohlensäureäther** : Zus., Krystallf. 350.

**Salpetersäurehydrate** : Schmelzp., Erstarrung 35.

**Salpeters. Aethenylisodiphenylamidin** : Eig., Lösl. 747.

**Salpeters. Aethenylinaphthylamidin** : Eig. 750.

**Salpeters. Aethylendiäthylsulfoxyd** : Darst., Eig. 533.

**Salpeters. Salicylidenimideäther** : Unters., Formel 436.

- Salpeters.** Ammonium : Explosion eines Gemenges mit Schießbaumwolle unter höherem Druck 85; Gefrierpunkt und Dampfspannung einprocentiger Lösungen 55; Lösungswärme 85; Verh. gegen Eisenchlorid 128, gegen Salzsäure 214 f.; Schmelzp., Eig. 221; Zers. 222.
- Salpeters.** Amylidenaminsilber : Darst., Lösl., Verh. gegen Schwefelwasserstoff 488.
- Salpeters.** Amylidenimidsilber : Formel, Darst. 488.
- Salpeters.** Baryum : Gefrierpunkt und Dampfspannung einprocentiger Lösungen 55; Lösungswärme 88.
- Salpeters.** Benzaldiacetonamin : Eig., Lösl., Zus. 446.
- Salpeters.** Benzamimid : Verh. gegen salpeters. Silber 337.
- Salpeters.** Bensenyldiphenylamidin : Eig., Schmelzp., Verh., Lösl. 744.
- Salpeters.** Blei : Gefrierpunkt und Dampfspannung einprocentiger Lösungen 55; Lösungswärme 80, 85; Zersetzungswärme durch Schwefelwasserstoff 100.
- Salpeters.** Blei-Ferrieyanblei : Darst., Zus., Eig., Verh. 830.
- Salpeters.** Cadmium : Lösungswärme 84; Zersetzungswärme durch Schwefelwasserstoff 100.
- Salpeters.** Calcium : Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90; Bedeutung für die Pflanzen 940.
- Salpeters.** Chloropurpureokobalt : Darst., Eig. 379.
- Salpeters.** Decipium : Absorptionsspectrum 259.
- Salpeters.** Diäthylsulfoxyd : Darst., Eig. 588.
- Salpeters.** p-Diasophenol : Verh. gegen Phenolkalium 506.
- Salpeters.** Didym : Zus., Eig., Verh. 247.
- Salpeters.** Didym-Kobalt : Zus., Eig. 247.
- Salpeters.** Didym-Nickel : Zus., Eig. 247.
- Salpeters.** Didym-Zink : Zus., Eig. 247.
- Salpeters.** Diisobutylsulfoxyd : Darst., Eig. 588.
- Salpeters.** Dijodanilin : Eig. 465.
- Salpeters.** Dilepidin : Darst., Eig. 891.
- Salpeters.** Eisenoxydul : Zersetzungswärme durch Schwefelwasserstoff 100.
- Salpeters.** Gallium : Darst. 254; Eig., Verh. 255.
- Salpeters.** Guanidin : Verh. gegen Chlor und Brom 349.
- Salpeters.** Kalium : Gefrierpunkt und Dampfspannung einprocentiger Lösungen 55; übersättigte Lösungen 59, 60; Verh. gegen Druck 63; Lösungswärme 82; Verh. gegen Eisenchlorid 128; Elektrolyse 158; Reduction 192; Verh. gegen Salzsäure 214 f., gegen Nitrosylsulfat 228; siehe auch Salpeter.
- Salpeters.** Kobalt-Didym : Zus., Eig. 247.
- Salpeters.** Kobaltoxydul : Lösungswärme 84; Zersetzungswärme durch Schwefelwasserstoff 100.
- Salpeters.** Kupfer : Lösungswärme 84; Zersetzungswärme durch Schwefelwasserstoff 100.
- Salpeters.** Lanthan-Nickel : Zus., Eig. 249.
- Salpeters.** Lanthan-Zink : Zus. 249.
- Salpeters.** Lithium : Lösungswärme 88.
- Salpeters.** Magnesium : Lösungswärme 84.
- Salpeters.** Manganoxydul : Zersetzungswärme durch Schwefelwasserstoff 100.
- Salpeters.** Melamin : Darst. 347.
- Salpeters.** Methylharnstoff : Eig., Zus. 486.
- Salpeters.** Natrium : Gefrierpunkt und Dampfspannung einprocentiger Lösungen 55; Verh. gegen Druck 63; Lösungswärme 80, 88; Verh. gegen Eisenchlorid 128, gegen Salzsäure 214 f.
- Salpeters.** Nickel : Lösungswärme 84; Zersetzungswärme durch Schwefelwasserstoff 100; thermoelektrisches Verh. der Lösung 186.
- Salpeters.** Nickel-Didym : Zus., Eig. 247.
- Salpeters.** Nickel-Lanthan : Zus., Eig. 249.
- Salpeters.** Ornithin : Eig., Zus., Darst. 832.
- Salpeters.** Oxydiimidodiamidoisatin : Zus., Eig., Lösl. 511.
- Salpeters.** Phenylbenzaldehydin : Eig., Lösl. 457.
- Salpeters.** Phenylfurfuraldehydin : Darst., Eig. 457.
- Salpeters.** Philippium : Farbe, Verh. der Lösung 258.
- Salpeters.** Quecksilber : Verh. zu Zink 194.
- Salpeters.** Quecksilberoxyd : Zersetzungswärme durch Schwefelwasserstoff 100.



- Salpeters. Rubidium : Verh. in Pflansen 951.
- Salpeters. Safranin : Spectrum 180.
- Salpeters. Salze : Zersetzungswärme durch Schwefelwasserstoff 100; Bedeutung für die Pflanzen 1143; der Metalle, elektromotorische Kraft der Metalle in deren wässrigen Lösungen 181; Verh. gegen Salzsäure 215; Bild. aus Ammoniumsalsen 222; Best. in Erbenarten 963; Absorption durch den Boden 1140.
- Salpeters. Silber : Gefrierpunkt und Dampfspannung einprocentiger Lösungen 55; Lösl. in Aether, in Alkohol 60; Lösungswärme 85; Zersetzungswärme durch Schwefelwasserstoff 100; thermoelektrisches Verh. der Lösung 185; Einw. auf mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff behandelte Tetra- und Pentathionsäure 205; als Mittel gegen Schlangengift 1014.
- Salpeters. Strontium : Lösungswärme 88; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90.
- Salpeters. Terbium : Verh. der Lösung 258.
- Salpeters. Thalliumoxydul : Lösungswärme 85; Zersetzungswärme durch Schwefelwasserstoff 100.
- Salpeters. Toluylfuraldehydin : Eig. 455.
- Salpeters. Tribensylamin : Zus., Lösl., Schmelzp., Verh., Krystallf., optische Eig. 477.
- Salpeters. Trimethylcarbinolamin : Darst., Eig. 488.
- Salpeters. Uran : Fluorescenz 162; Absorptionsspectrum 178 f.
- Salpeters. Uranoxydul : Spectrum 179.
- Salpeters. Valeralammoniak Silber, siehe salpeters. Amylidenamin Silber.
- Salpeters. Vanillodiäcetamin : Eig., Lösl., Verh., Zus. 448.
- Salpeters. Wismuth : Verb. mit Glycerin 295.
- Salpeters. Wismuth, basisches : Gehalt an Blei, an Ammoniak, Zus. 294; Nachw. von Blei 1067.
- Salpeters. p-Xylidin : Eig., Lösl. 472.
- Salpeters. Ytterbium : Farbe, Verh., spectroscopische Unters. 261.
- Salpeters. Yttrium : Verh. der Lösung 258.
- Salpeters. Zink : Lösungswärme 84; Zersetzungswärme durch Schwefelwasserstoff 100.
- Salpeters. Zink-Didym : Zus., Eig. 247.
- Salpeters. Zink-Lanthan : Zus. 249.
- Salpetrige Säure : Zersetzung durch schwingende Bewegung 22; Verh. 196; Bild. bei der Einw. von Salpetersäure auf Stärke, Vork. in den Bleikammern, Bedingungen der Bild. 220; Verh. gegen Ozon, Ursachen der Bild. kleiner Mengen beim Verbrennen von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen 221; Verh. gegen m-Diamidobenzol, gegen Toluylendiamin, Vork. im Speichel, Nachw., Best. 1047 f.
- Salpetrigsäure-Aethyläther : Darst. 530; Verh. gegen Benzonylidiphenylamidin 745.
- Salpetrigsäure-Amyläther : Darst. 536; Verh. gegen Benzonylidiphenylamidin 745.
- Salpetrigsäure-Amylen : Darst., Zus., Verh. 329.
- Salpetrigsäure-Anethol : Darst., Zus., Verh. 329.
- Salpetrigsäureanhydrid : Existenz in Dampfform 221.
- Salpetrigsäureanhydrid-Benzolsulfonsäure, siehe Benzolsulfonsäure-Salpetrigsäureanhydrid.
- Salpetrigsäure-Benzimidobutyläther : Darst., Eig. 337.
- Salpetrigsäure-Furfurbutylen : Darst., Verh., Zus. 329.
- Salpetrigsäure-Phenylbutylen : Darst., Verh., Zus. 329.
- Salpetrigsäure-Styrol : Darst., Zus., Verh. 329.
- Salpetrigsäure-Tolylbutylen : Darst., Verh., Zus. 329.
- Salpetrigsäureverbindungen : Darst. 223.
- Salpetrigs. Ammonium : Bild. beim Verdampfen von Wasser 221; Bild. 1025.
- Salpetrigs. Didym : Darst. 247.
- Salpetrigs. Kalium : Bild. 153, 192.
- Salpetrigs. Salze : Bedingungen der Bild. aus Ammoniumsalsen 222; Bild. durch Pilze und Bacterien 1022.
- Salvia officinalis : Ätherisches Oel 960.
- Salviol : Darst., Siedep., optische Eig., Verh. 981.
- Salze : Einfluß von Glycerin auf die Farbe einiger Salze 57; Lösungswärmen 80 f.; wasserhaltige, Const. 85;

- Austausch mit Eisenoxysalzen 128; Veränderung des Brechungsindex in isomorphen Gemischen 163 f.; Nachw. freier Mineralsäuren in Salzen 1089 f.; Verh. der Salze des Bodens 1143 f.
- Salzlösungen: Dampfspannung 58, 54; Gefrierpunkte, Gefrierpunktniedrigungen einprocentiger 55; Einw. auf Zink 1108; siehe auch Lösungen.
- Salzsäure: Entziehung von Kali, Natron und Ammoniak aus ihren dichlorsauren Salzen durch Salzsäure, relative Affinität 29; Erhöhung des elektrischen Leitungsvermögens des Wassers 145; Impulsion in Contact mit Amalgamen 154, 155; Refraction gegen Luft 165; Gehalt einer unreinen an Phosphorsäure 218; Producte der Einw. auf Manganhyperoxyd und Manganoxyd 277; alkoholische, Verh. gegen Cyan 389 f.; Einw. auf Aeston 625; Gewg. 1118; Umwandl. in Chlor, Einw. auf trocknes Kupfersulfat, auf Chlorkupfer 1119; Arsengehalt 1122; Darst. 1128; siehe Chlorwasserstoff.
- Salze. Salze, siehe chlorwasserstoff. Salze.
- Salzseen: Erklärung des Vork. von Chlormagnesium und kohlens. Natrium in den Salzseen des Orientes 1128.
- Samarskit: von Nord-Carolina, Anw. zur Darst. von Terbitum, Gehalt an Terbinerde, Erbinderde und Yttererde, Nichtvorkommen von Cer, Vork. von Didym 255, des Decipiums, verschiedener Erden 259; Spectrum der daraus erhaltenen Didymisalze 260; Vork. von Mosandrum 262; Verh. 1198.
- Samen: Verhinderung der Keimung 945 f.; Bild. von Schwefelsäure beim Keimen 946.
- Samen von Roggen, siehe Roggen.
- Sand: Mangannachweis 1129.
- Sandarac: Fluorescenz 162; Gewg., Eig., Zus., Anw. 983.
- Sandelholz: Fluorescenz des Auszugs mit Soda 162; Spectrum des Farbstoffs 180.
- Sandstein: sp. G. und Wärmeleitung 77.
- Santalin: Absorptionsspectrum 178.
- Santonin: Schmelzp., Verh. 824; Darst., Schmelzp. 826; Verh., Krystallf., optische Eig. 827.
- Santonin: Derivate 821 f.; Isomere 826, 828; Krystallf., Krystallf. von Derivaten 829 f.; Absorptionsspectrum 871; Pest. 967 f.
- Santoninsäure: Basicität, Bild., Verh., Verbb., Krystallf., optische Eig. 821.
- Santonsäure: Basicität, Bild. 821; Salze, Haloidanhydride 822; Verh. 824, 826, 828.
- Santonsäure-Aethyläther: Zus., Darst., Eig., Krystallf. 828; optische Eig. 824.
- Santonsäure-Methyläther: Zus., Darst., Krystallf., Eig., optische Eig. 828.
- Santonylbromür: Zus., Darst., Schmelzp., Krystallf., optische Eig. 823.
- Santonylchlorür: Darst., Schmelzp., Krystallf., optische Eig. 822.
- Santonyljodür: Zus., Darst., Schmelzp. 823.
- Saphora speciosa: Alkaloid 913 f.
- Saphorin: Vork., Darst. 913 f.; Eig., Lösl., Salze, Reactionen 914.
- Sarkin: Vork. 1080.
- Sauerstoff: Ueberführung in Ozon durch dunkle Entladung 20; flüssiger, Dichte 41, 42; Entzündung eines Gemisches mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Wasserstoff 43; Diffusion durch Wasser 49; Verwerthung der Diffusion von Wasserstoff in Sauerstoff zur Gewg. mechanischer Arbeit 64; optische Grade des Lichtes von Sauerstoff und Leuchtgas auf Kalk 68; Atomw. 71; Verbindungswärme mit Kohlenoxyd, mit Wasserstoff 99; Verdrängung durch Chlor, Brom, Jod 101; Verbindungswärmen der Metalle mit Sauerstoff 102; Verh. gegen Bromide 104; Abscheidung durch Jod aus den Oxyden des Silbers und Quecksilbers, von Jod durch Sauerstoff aus Jodmagnesium, Jodsink, Manganjodür, Jodcadmium, Jodsinn, Jodarsen, Jodtitan, Phosphortrijodid, Jodsilicium, Verh. gegen Jodblei, Kupferjodür, Wismuthjodür, Einw. auf Zinnbromür und Zinnbromid, auf Jodaluminium, Chloraluminium, Bromaluminium 106, auf Zinnjodür und Zinnjodid, auf Zinnchlorür, auf Phosphorpentachlorid, auf Phosphortrichlorid, auf Phosphortribromid, auf die Jodide des Phosphors 107, auf Arsen-

- trijodid, auf Arsentribromid, auf Arsenrichlorid 108, Einw. auf Jodsilicium, auf Bromsilicium 109, auf Borbromid, auf Borchlorid 110, auf Schwefelwasserstoff, auf Wasser, auf Bromwasserstoff, auf Jodwasserstoff, thermische Substitution für Chlor 111; Wärmeentwicklungen mit Aluminium, Zinn 106, mit Phosphor 107, mit Arsen 108, mit Silicium 109, mit Bor, mit Wasserstoff 110; Verh. zu Platin, Osmium, Ruthenium 128, zu Rhodium, Palladium und Iridium 124; Elektricitäts-erregung mit Kohle 139; Einfluss auf die Impulsion elektrolytischer Flüssigkeiten 155; Spectren 170; Spectrum, Vork. heller Sauerstofflinien im Sonnenspectrum 175 f.; Nachw. in der Sonnenatmosphäre 185; Verbrennung in Ammoniakgas 190; Verh. gegen Gallium 254; Bedeutung für die Pflanzen 940; Entwicklung aus lebenden grünen Pflanzen im Sonnenlichte 941; Vork., Bild. 942 f.; Aufnahme beim Reifen der Trauben 947; Bild. von Ozon 948; Bedeutung für die Umwandlungsprocesse in thierischen Geweben 985 f.; Anw. eines Gemenges mit Stickoxydul zum Anästhesiren 1007; Ausscheidung durch Plattwürmer im Sonnenlichte 1012 f.; Bedeutung für die Gährung 1014 f., für die Milchgährung 1081; Bild. von activem 1025; Best. im Bessemerstahl 1102; Vermehrung in der Verbrennungsluft 1115.
- Sauerstoffhämoglobin, siehe Oxyhämoglobin.
- Saussurit : Anal. 1267.
- Schaf : Verdauung 986 f.; Best. der Phosphorsäure im Bluteserum 998.
- Schafwolle : Wärmeleitung 76, 77; Verh. 988.
- Scharlach : Spectrum 180.
- Scheelit : Vork. von Didym, Cer und Lanthan 245; atomistische Structur 1199.
- Schellack : Verh. gegen Zink und Kupfer 133; specifisches Inductionsvermögen 147.
- Schiefer : Destillationsproducte harziger 1172; pyritreiche 1285 f.; Posidonien-schiefer 1291.
- Schiefsbaumwolle : Explosion eines Gemenges von Schiefsbaumwolle und Ammoniumnitrat bei höherem Druck 85; Fabrikation, Conservirung 1138; siehe Pyroxylin.
- Schießpulver : comprimites 1188 f.
- Schisomycet : Vork., Verh. 1017.
- Schisomycetengährung : Unters. 703, 1017 f.
- Schlacke : augitartige 1250.
- Schlacken : Zus. beim Bessemerproceß 1100; Anw. zur Darst. von Schlackenwolle 1189 f.; siehe Hochofenschlacken.
- Schlackensteinen : Darst. aus Schlackenwolle 1105.
- Schlackenwolle : Anw. zur Darst. von Schlacken 1105; Darst. 1189 f.; Anw. zur Papierfabrikation 1140.
- Schlamm : Ermittlung des suspendirten Schlammes in fließendem Wasser 1117.
- Schlammmesser, siehe Pelometer.
- Schlängengift : Gegenmittel 1014; Ferment 1037.
- Schleim : Vork., Best. 966, 972 f.; Sproßpilzschleim 1028 f.
- Schleimsäure : Bild., Nichtbild. 922; Nichtbild. 1029.
- Schleims. Natrium : Krystallf. 727 f.
- Schlempe : Säurebild. in der Kernschlempe, Schlempehefe 1156.
- Schlippe'sches Salz : siehe sulfoantimons. Natrium.
- Schlitzgenerator : Feuerungssystem mit Schlitzgenerator 1168.
- Schmelzpunkte : binärer Verbindungen 84; des Salpetersäuremonohydrats, des Chloroforms, des Chlorals, der krystallisirten Phosphorsäure 35; Einfluss des Schmelzp. auf die Ausdehnungscoefficienten der Elemente 69.
- Schmelzwärme : Berechnung 70.
- Schnee : Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd 201.
- Schönit : Verarbeitung auf Kaliumsulfat 1126.
- Schrifters : Krystallf. 1204.
- Schusterpech : Abstammung, Gewg., Eig. Zus., Anw. 988.
- Schwarz : nicht nachgrünendes, Gehalt an Chrom 468.
- Schwefel : Dampfdichte bei niedrigem Druck 84; Siedep. 36; Verbindungswärme bei Vereinigung mit Kohlenoxyd, mit Wasserstoff 99; Wärmeenthindung

- mit Wasserstoff, Verdrängung durch Chlor, Brom und Jod 110; Einw. auf Jodwasserstoff 110, 111; Abscheidung aus Schwefelwasserstoff durch Chlorkalk 115; spezifisches Inductionsvermögen 147; Spectrum 174; Verh. gegen Wasserstoff 193; Darst. des monoklinen 201; Verh. gegen schweflige Säure 206, gegen Brom 209 f.; Werthigkeit 859; Bedeutung für die Pflanzen 940; Einw. von gelöstem auf Kupfer und Quecksilber 1045; Best. in Kiesen und Abbränden, Verh. gegen schmelzendes Alkali, Best. in organischen Verbb. 1044 f., im Schwefelkies, in Coaks 1045; Abscheid. im Bessemer-Converter 1108; Vork. im Eisen 1108; Best. in Gußnickel 1106; Abscheid. aus schwefelhaltigen mineralischen Massen 1117 f.; Gewg., Gewg. aus schwefelreichen Pyriten 1118; Berechnung des verbrannten Schwefels beim Bleikammerproceß 1121; Anw. 1125; Regeneration aus Sodardickständen 1129 f.; Abrüstung 1133 f.; Gewg. 1165; Bindungsweise im Ultramarin 1178; Rolle des Schwefels im Guanajuatit 1201.
- Schwefelalkalien: Umwandl. in Carbonate 1131 f.
- Schwefelammonium: Dichte des Dampfes 122; Darst., Anw. 1164.
- Schwefelantimon (Antimontrisulfid): Dissociation 125; Verh. 1051 f.
- Schwefelarsen (Arsendisulfid), siehe Realgar.
- Schwefelarsen (Arsenpentasulfid): Dissociation 125.
- Schwefelarsen (Arsentrisulfid): Dissociation, Verh. gegen arsenige Säure 125.
- Schwefelbaryum: Bildungswärme 99.
- Schwefelblei: Bildungswärme 100; Anw. zum Nachw. von Ozon 196; Verh. 1051 f.; Darst. einer schwarzen Farbe mit Leinölmilch 1195.
- Schwefelbrom-Arsenschwefelbrom: Darst., Eig. 209.
- Schwefelbromide: Unters., Darst. 209 f.
- Schwefelcadmium: Bildungswärme 100; Verh. 1051 f.
- Schwefelcalcium: Bildungswärme 99; Anw. zur Extraction des Kupfers aus Kiesen 1108 f.; Bild. 1180.
- Schwefelcalcium (Polysulfid): Gewg. 1165.
- Schwefelchloride: Dissociation der höheren 209.
- Schwefelcyanalcium: Umwandl. des Schwefelcyanalciums des Gaskalks in Berlinerblau 1123.
- Schwefelcyanalkium, siehe auch Thio-cyanalkium.
- Schwefelcyans. Salze, siehe sulfocyans. Salze.
- Schwefeldioxyd: Anw. zu Eismaschinen 1115; siehe Schweflige-Säure-Anhydrid.
- Schwefeldidym: Sulfür, Darst., Eig., Zus., Verh. 247.
- Schwefeleisen (Eisensulfür): Bildungswärme 100; Dissociation 125; natürliches Eisensulfid 1227.
- Schwefelharnstoff: Verh. gegen Sulfo-carbonylchlorid und Fünffach-Chlorphosphor 357; siehe Sulfoharnstoff, siehe Thioharnstoff.
- Schwefeljod, siehe Jodschwefel.
- Schwefelkalium: Bildungswärme 99; Umwandl. in Potasche 1131; Anw. 1165.
- Schwefelkies: Vork. in Gabbro 280; siehe Pyrite, siehe Eisenkies.
- Schwefelkobalt: Bildungswärme 100.
- Schwefelkohlenstoff: Wärmeentbindung bei der Bild. von Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure aus Kohlenoxysulfid 99; spezifisches Inductionsvermögen 147; elektrische Leitung 149; Refraction gegen Luft 165; Einfluß auf die Spectren gelöster Stoffe 177 f.; Verh. gegen Jodtrichlorid 217; Vork. im Vorlauf des rohen Benzols 382; Darst. und Eig. einer Verb. mit Trimethylamin 487; Wirk. 945; Giftigkeit 1009; Nachw. freien Schwefels 1045; Anw. zur Fettextraction 1092; Gewg. 1118; Anw. zur synthetischen Darst. von Rhodan- und Ferrocyanverbindungen 1128; Entfernung aus Leuchtgas 1164 f.; Darst. 1170.
- Schwefelkupfer: Zus. des durch Schwefelwasserstoff gefällten 289 f.; Verh. 1051 f.
- Schwefelkupfer (Kupfersulfid): Verh. gegen concentrirte Schwefelsäure 287.
- Schwefelkupfer (Kupfersulfür): Bildungs-

- wärme 100; Bild., Verh. gegen concentrirte Schwefelsäure 287.
- Schwefellauge : aus Sodarückständen, Verh. gegen Salzsäure 1181.
- Schwefelanthran (Sulfur) : Zus., Eig., Verh. 249.
- Schwefellithium ; Bildungswärme 90.
- Schwefelmangan : Bildungswärme 100.
- Schwefelmetalle : Bildungswärmen 99; Bild. natürlich vorkommender 278; Vork. in den Barytlagerstätten 1199.
- Schwefelnatrium : Bildungswärme 99; Umwandl. in Soda 1181 f.; Darst. 1182; Anw. 1165; Schwefelnatrium-Wasserglas in der Papierfabrikation 1174.
- Schwefelnickel : Bildungswärme 100.
- Schwefeloxytetrbromid: versuchte Darst. 208 f.
- Schwefelphosphor (Pentasulfid) : Einw. auf organische Säuren 672.
- Schwefelplatin : Verh. 1051 f.
- Schwefelquecksilber : Bildungswärme 100; Verh. 1051 f.
- Schwefelsäure : sp. G. der Gemische mit Wasser 27; Verh. gegen colloides Eisenoxyd 127, 128; verdünnte, Leitungswiderstand 142, 148; Erhöhung des galvanischen Leistungsvermögens des Wassers 145; Impulsion in Contact mit Amalgamen 154, 155; concentrirte, Ueberführung in Ueberschwefelsäure 203; wasserfreie, Verh. gegen Bromwasserstoff, gegen Phosphorpentachlorid 208; Einfluß auf die Bild. von Essigsäure-Aethyläther 516; Bild. 1044; Best. der Stickstoffverbh. in der künftlichen, volumetrische Best. 1046; Verb. mit Kupferchlorid 1119; Best. des Gehaltes an Monohydrat in concentrirten Schwefelsäuren 1120 f.; Schwefelsäuretechnik : Einführung einer Salpeterlösung in die Schwefelsäurekammern, Verluste an schwefeliger Säure und Salpetersäure, Berechnung des verbrannten Schwefels, Verh. des Arsens 1121 f.; Nitrosendämpfe beim Bleikammerproceß, Darst. von Anhydrid, Uebergang des Arsens der Pyrite in die Schwefelsäure 1122; Darst. 1181; Uebergang des Arsens von arsenhaltiger Schwefelsäure in den Stärkesucker 1148; Menge im Ultramarin 1178.
- Schwefelsäuren, gepaarte : Verh. 99 f.
- Schwefelsäure-Amidotrimethylbuttersäure : neutrale, Darst., Eig. 441.
- Schwefelsäure-Anhydrid : Elektrische Leitung, Elektrolyse 148; Bild. aus Ueberschwefelsäureanhydrid, Ueberführung in dieses 204; Darst. 1121.
- Schwefelsäure-Aethyläther : Darst. 637.
- Schwefelsäure-Benzimidobutyläther : Zus., Eig. 387.
- Schwefelsäure-Chloriridium : Darst., Zus., Eig. 317; Verh. 318.
- Schwefelsäurekammer, siehe Bleikammer.
- Schwefelsäuremonochlorhydrin : Einw. auf Toluol 385, auf Xylol 387, auf Thiophenol 553, auf p-Toluolsulfonylhydrat 572; siehe Sulfurylorychlorid.
- Schwefelsäure-Vanadinsäure : Darst. 295 f.
- Schwefels. Aethenylisodiphenylamidin : Eig., Lösl. 747.
- Schwefels. Aethenylnaphtylamidin : Eig. 750.
- Schwefelsäure Alkalien : Einfluß auf die Lösl. von schwefels. Silber in Wasser 61.
- Schwefels. Alkalien, neutrale : Verh. gegen Salzsäure 215.
- Schwefels. Alkalien, saure : Bild. 215.
- Schwefels. Aluminium : elektrische Leitung 148; Verh. gegen Anilin und Rosanilin 461, 462; Darst. 1122.
- Schwefels. Aluminium-Ammonium (Ammoniumalaun) : elektrische Leitung 148; Verh. gegen Salzsäure 215.
- Schwefels. Aluminium-Cäsium (Cäsiumalaun) : Trennung von den Alkalien des Rubidiums und Kaliums 1057 f.
- Schwefels. Aluminium-Kalium (Kaliumthonerdealaun) : Actisfiguren 2; elektrische Leitung 148; Verh. gegen Salzsäure 215; Trennung von den Alkalien des Cäsiums und Rubidiums 1057 f.
- Schwefels. Aluminium-Natrium (Natriumalaun) : elektrische Leitung 148.
- Schwefels. Aluminium-Rubidium (Rubidiumalaun) : Trennung von den Alkalien des Cäsiums und Kaliums 1057 f.
- Schwefels. Aluminiumoxyd-Chromoxyd : Darst., Eig., Verh., Zus. 267.

- Schwefels. Aluminiumoxyd-Eisenoxydul:** Darst. 268; Eig., Zus. 269.
- Schwefels. Aluminiumoxyd-Manganoxyd:** Darst., Zus., Eig. 267.
- Schwefels. Aluminiumoxyd-Nickeloxydul:** Darst. 268; Eig., Zus. 269.
- Schwefels. Aluminium-Tribenzylamin:** Lösl., Schmelzp., Verh., Krystallf. 477.
- Schwefels. m-Amidophenol:** Verh. 547.
- Schwefels. Ammonium:** Gefrierpunkt und Dampfspannung einprocentiger Lösungen 55; Lösungswärme 80, 85; Verh. zu Eisenchlorid 128; Bild. 211; Verh. der Lösungen gegen Chlorwasserstoff 228; Gewg. 1126; Darst. 1164.
- Schwefels. Ammonium (Disulfat):** Zus. 218 f.
- Schwefels. Ammonium (Pyrosulfat):** Zus. 218.
- Schwefels. Ammonium (Trisulfat):** Zus. des sogenannten 218.
- Schwefels. Ammonium-Chloriridium:** Zus. 818.
- Schwefels. Anilin:** Verh. gegen Aluminiumsulfat 461.
- Schwefels. Baryum:** Lösungswärme 83; Bild. aus Mineralien 1199.
- Schwefels. Benzaldiacetonamin:** Eig., Lösl., Darst., Verh. 446.
- Schwefels. Beryllium:** Lösungswärme 85.
- Schwefels. Beryllium-Kalium:** Zus. 248.
- Schwefels. Blei:** Zers. durch Chlor-natrium 291.
- Schwefels. Cadmium:** Lösungswärme 84; Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 87; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90.
- Schwefels. Calcium:** Doppelsalze mit anderen Salzen 289 f.; Bedeutung für die Pflanzen 940; Best. im Bier 1159.
- Schwefels. Calcium-Ammonium:** Zus., Darst. 289.
- Schwefels. Calcium-Kalium:** Zus. 289.
- Schwefels. Calcium-Kalium-Ammonium:** Darst., Zus. 289.
- Schwefels. Cerium:** Lösungswärme 85.
- Schwefels. Chinidin:** Krystallwassergehalt, Unters. 880; siehe schwefels. Conchinin.
- Schwefels. Chinin:** Fluorescenz 162; Unters. 875, 881 f.; Prüf. auf Cinchonidin 1088.
- Schwefels. Chloropurpureokobalt, neutrales:** Darst., Eig., Verh. 279.
- Schwefels. Chloropurpureokobalt, saures:** Darst., Eig., Verh. 278, 279.
- Schwefels. Chrom-Kalium (Kali-Chrom-Alaun):** Actafiguren 2; thermolektrisches Verh. der Lösung 185, 186; elektrische Leitung 144; Absorptionsspectrum 178; Verh. gegen selen-cyans. Kalium 832.
- Schwefels. Chromoxyd-Eisenoxydul:** Darst., Eig., Zus. 268.
- Schwefels. Chromoxyd-Kupferoxyd:** Darst., Eig., Zus. 268.
- Schwefels. Chromoxyd-Manganoxyd:** Darst., Eig., Verh., Zus. 268.
- Schwefels. Chromoxyd-Nickeloxydul:** Darst., Eig., Zus. 268.
- Schwefels. Conchinin (Chinidin):** Wassergehalt, Prüf. 880 f.; Lösl., Verh. 881.
- Schwefels. Decipium-Kalium:** Lösl. 259.
- Schwefels. Diazobenzoesäure** aus citrongelber Nitrobenzoesäure: Darst., Eig., Lösl., Verh. 757.
- Schwefels. Diazodichlorphenol:** Darst., Eig., Verh. 502.
- Schwefels. Diahydrocyanpararosanilin:** Verh. gegen Wasser 481.
- Schwefels. Dichloramidophenol:** Darst., Verh. gegen salpetrige Säure 502.
- Schwefels. Didym:** Lösungswärme 85; Darst., Eig., Zus. verschieden basischer und wasserhaltiger 248 f.
- Schwefels. Dijodanilin:** Darst., Eig. 465.
- Schwefels. Dimethylthetin:** Zus., Eig., Lösl., Darst. 682; Verh. 684.
- Schwefels. Dithioanilin:** Darst., Eig., Zus. 461.
- Schwefels. Eisen:** Verh. gegen Salzsäuregas 218; Bild. 278; Bedeutung für die Pflanzen 940; Verh. im Thierkörper 1010.
- Schwefels. Eisen-Ammonium:** Verh. gegen Salzsäure 214; Anw. 1110.
- Schwefels. Eisenoxyd:** Dissociation 126, 127; Bild. 278; Anw. zum Gerben 1177.
- Schwefels. Eisenoxyd-Aluminiumoxyd:** Darst., Eig., Krystallf., Zus., Verh. 267.
- Schwefels. Eisenoxyd-Ammonium:** Actafiguren 2; Dissociation 127; elektrische Leitung 148.

- Schwefels. Eisenoxyd-Chromoxyd : Darst., Eig., Zus., Verh. 267.
- Schwefels. Eisenoxydul : Lösungswärme 84.
- Schwefels. Eisenoxyd-Eisenoxydul : Bild., Darst., Zus., Eig. 268.
- Schwefels. Eisenoxyd-Kalium (Kali-Eisen-Alaun) : Aetzfiguren 2; Verh. gegen Salzsäure 214.
- Schwefels. Eisenoxyd-Manganoxyd : Darst., Eig., Zus. 268.
- Schwefels. Eisenoxyd-Manganoxydul : Darst. 268; Eig., Zus. 269.
- Schwefels. Eisenoxyd-Nickeloxydul : Darst. 268; Eig., Zus. 269.
- Schwefels. Eisenoxydul-Kobaltoxydul : Zus., Darst., Eig. 269.
- Schwefels. Eisenoxydul-Kupferoxyd : Darst., Eig., Zus., Verh. 269.
- Schwefels. Eisen-Zink : Darst., Eig. 269.
- Schwefels. Erbium : Lösl. 267.
- Schwefels. Erden (neue) : Bild., Eig. und Spectren der Doppelsalze mit schwefels. Kalium 268.
- Schwefels. Furfurin : Verh. gegen Kaliumnitrit 442.
- Schwefels. Gallium : Anw. in einem Element 185.
- Schwefels. Guanidin : Verh. gegen Schwefelsäure 842.
- Schwefels. Guanidin (Disulfat) : Darst., Krystallf., Verh. 343.
- Schwefels. Homocinchonidin : Anw. des käuflichen zur Reindarst. der Base 878.
- Schwefels. Isatindiamid : Zus., Darst., Eig., Reductionsproduct 510.
- Schwefels. Kalium : Gefrierpunkt und Dampfspannung einprocentiger Lösungen 55; Lösungswärme 82; elektrische Leitungsfähigkeit 143; Elektrolyse 158; Doppelsalze mit schwefels. Erden (neue) 263; Bedeutung für die Pflanzen 940; Verh. gegen Zink 1108; Darst. aus Kieserit und Chlorkalium, aus Schönnit, aus Kainit und Kieserit 1126 f.; Reduction 1132.
- Schwefels. Kalium-Chloriridium : Zus. 818.
- Schwefels. Kalium-Kupfer : Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 88; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 91; Verh. gegen Salzsäure 214.
- Schwefels. Kalium-Magnesium : Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 88; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 91.
- Schwefels. Kalium-Mangan : Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 88; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 91.
- Schwefels. Kalium-Zink : als Kryogen, Kryohydrat 56; Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 88; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90, 91.
- Schwefels. Kobalt : Lösungswärme 84; Verh. zu Eisenchlorid 128; Darst. des wasserhaltigen, Darst. und Krystallf. des wasserfreien 269.
- Schwefels. Kobalt-Ammonium : Anw. zur Darst. galvanischer Kobaltüberzüge 1114 f.
- Schwefels. Kupfer : Dampfspannung wässriger Lösungen 54; Einflufs von Glycerin auf die Farbe des wasserfreien Salzes 57; Lösungswärme 81; Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 87; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 92; Verh. zu Eisenchlorid 128; Beziehung der Farben zur Farbe des Kupfers 159; Lichtabsorption 176 f.; Absorptionsspectrum 178; Verh. zu Eisen, Zinn und Zink 194; Darst. des wasserhaltigen und wasserfreien 269; Darst. zu Oker 1109; Verh. gegen Salzsäure 1119; siehe Kupfervitriol.
- Schwefels. Kupfer-Kobalt : Darst., Zus., Eig. 269.
- Schwefels. Kupfer-Mangan : Darst., Zus. 269.
- Schwefels. Kupfer-Nickel : Zus., Darst., Eig. 269.
- Schwefels. Kupfer-Zink : Darst., Zus., Eig. 269.
- Schwefels. Lanthan : von verschiedenem Gehalt an Base und Wasser, Darst., Zus. 249 f.; Zus. 251.
- Schwefels. Lithium : Lösungswärme 88; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von 1 Molekül Wasser 90; Verh. 1234.
- Schwefels. Magnesium : Lösungswärme 84; Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 87; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 92;

- Verh. zu Eisenchlorid 128; optische Unters. 164; Verh. gegen Zink 1108; Anw. sur Darst. von Anhydrid 1122; Anw. 1126, 1161; Anw. sur Zers. des Zuckerkalks 1148; natürlich vorkommendes 1234.
- Schwefels. Magnesium-Kalium : Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 88; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 91.
- Schwefels. Mangan : Lösungswärme 84; Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 88; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 92; Verh. zu Eisenchlorid 128; thermoelektrisches Verh. der Lösung 185; Anw. zum Nachw. von Oson 196.
- Schwefels. Mangan-Chromoxyd : Bild. 268.
- Schwefels. Mangan-Kalium : Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 88; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 91.
- Schwefels. Natrium : Verh. von Cajepöl und Holzkohle gegen eine übersättigte Lösung von schwefels. Natrium 57; Lösungswärme 88; Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 87; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 91; Verh. zu Eisenchlorid 128; Verh. gegen Unterphosphorsäure 224; Ursache der Aufnahme von Chlorwasserstoff 228; Nichtbildung von wasserfreiem Salz beim Erhitzen einer bei 30° gesättigten Lösung 286 f.; Bildungswärme der Salze mit 1 und mit 10 Molekülen Krystallwasser 287; aus arsenhaltiger Schwefelsäure 1122; Anw. zur Zerstörung der Cyanverbindungen bei der Sodaschmelze 1129; Entwässerung, Reduction 1132 f.; Glaubersalzkryalle von Aufsee 1234.
- Schwefels. Natrium, saures : Anw. sur Darst. von Anhydrid 1122.
- Schwefels. Natrium, wasserfreies : Lösungswärme 80.
- Schwefels. Nickel : Lösungswärme 84; Verh. zu Eisenchlorid 128; thermoelektrisches Verh. der Lösung 185, 186; optische Unters. 164; Darst. des wasserhaltigen, des wasserfreien 169.
- Schwefels. Nickel-Ammonium : Darst. der Solution für Vernickelungen 1106.
- Schwefels. Nickel-Zink : Darst., Zus., Eig. 269.
- Schwefels. Oxydimidodiamidolsäure : Zus., Eig., Lösl. 511.
- Schwefels. Phenylbenzaldehydin (Disulfat) : Eig. 467.
- Schwefels.  $\beta$ -Phenylendiamin : Bild., Darst., Lösl., Zus., Oxydationsproduct 467.
- Schwefels. Philippium-Natrium : Lösl. 258.
- Schwefels. Platin-Natrium : Zus., Darst., Eig. 811.
- Schwefels. Quecksilberoxyd : Anw. in der Chromsäurekette 184; Verh. gegen Halogenwasserstoffsäuren 802 f.
- Schwefels. Quecksilberoxydul : Anw. zu einem galvanischen Elemente 184.
- Schwefels. Rosanilin : Verh. gegen Aluminiumsulfat 462.
- Schwefels. Safranin : Spectrum 180.
- Schwefels. Salze : Verh. zu Eisenchlorid 128; der Metalle, elektromotorische Kraft der Metalle in wässrigen Lösungen derselben 181; Verh. gegen Salzsäuregas 213, 214; Doppelsulfate der Sesquioxyde 267 f.; Absorption durch den Boden 1140; natürlich vorkommende : Bleivitriol 1223 f.; Glaubersalkryalle von Aufsee, Bittersals, Pisanit, künstlicher Brochantit und Melanochroft, Aluminit 1234 f.; Kaliumalaun 1225; Dietrichit, Lettsemit, Woodwardit, Enysit 1226.
- Schwefels. Silber : Lösl. in Wasser, Lösl. in Wasser bei Gegenwart von Alkalisulfaten 61; Lösungswärme 85.
- Schwefels. Strontium : Bild. aus Mineralen 1199.
- Schwefels. Terbium : Lösl. 257; Eig., Krystallf., Zus. 260.
- Schwefels. Terbium-Natrium : Lösl. 258.
- Schwefels. Thalliumoxydul : Lösungswärme 85.
- Schwefels. m-Tolidin : Darst., Zus., Lösl., Eig. 505.
- Schwefels. Toluolfuraldehydin : Eig. 455.
- Schwefels. Triamidonaphtol : Lösl., Zus. 601; Eig., Verh. 602.
- Schwefels. Tribenzylamin : Lösl., Schmelzp., Krystallf. 477.
- Schwefels. Trimethylcarbinolamin : Darst., Eig. 438.
- Schwefels. Trimethylsulfon : Bild. 684.



- Schwefels. Vanadinpentoxyd-Ammoniumoxyd : Darst., Eig., Zus. 298.
- Schwefels. Vanadinpentoxyd-Kali : Darst., Eig. 297; Eig., Darst. 298.
- Schwefels. Vanadintetroxyd : Bild. 296.
- Schwefels. Vanillodiäcetonamin : Eig., Lösl., Zus. 448.
- Schwefels. p-Xylidin : Eig., Lösl. 472.
- Schwefels. Ytterbium : Eig., Verh. 261.
- Schwefels. Yttrium : Lösungswärme 85.
- Schwefels. Zink : Dampfspannung wässeriger Lösungen 54; Lösungswärme 84; Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 87; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 92; Verh. zu Eisenchlorid 128; Darst. des wasserhaltigen, des wasserfreien 269; Anw. zur Darst. von schwefliger Säure 1120.
- Schwefels. Zink, basisches : Darst. 1184.
- Schwefels. Zink-Kalium : als Kryogen, Kryohydrat 56; Lösungswärme bei verschiedenem Wassergehalt 88; Wärmeentwicklung bei Aufnahme von Wasser 90, 91.
- Schwefels. Zink-Kupfer : Darst., Zus., Eig. 269.
- Schwefelselenoxydtetrachlorid : Darst., Eig., Dissociation 207.
- Schwefelsilber : Bildungswärme 100; Dissociation 125; Bild. 205.
- Schwefelsilicium : vermuthliches Vork. 1103.
- Schwefelstrontium : Bildungswärme 99.
- Schwefelthallium (Thalliumsulfür) : Lösungswärme 92; Bildungswärme 100.
- Schwefeltitanoxytetrachlorid : Darst., Eig. 208.
- Schwefeltrioxyd, siehe Schwefelsäure-Anhydrid.
- Schwefelwasserstoff : Bildungswärme 99, 100; Wärmeentwicklung bei Umsetzung mit gelösten salpeters. Salzen 100, mit Metalloxyden 101; Zers. durch Chlor und Brom, Verh. gegen Jod 110; Zers. durch Sauerstoff 111; Wärmeentwicklung mit verdünnter Kalilauge 113; Verh. zu saurem kohlenst. Kalium 114, zu Chlorkalk 115; Bild. aus Arsentrisulfür 125; Elektricitätsregung mit Zink und Palladium 188; Elektricitätsleitung des verdichteten 148; Refraction gegen Luft 165; Bild. aus dem Element 193; reducirende Wirk. 194; Einw. auf mit Ammoniak behandelte Tetra- und Pentathionsäure 206; Verh. beim Durchleiten eines Gemenges mit Kohlensäure durch glühende Eisen 227; Wirk. 285 f.; Best. in Mineralwässern 1044; Anw. 1048; Bild. 1184; Bild. beim Kochen der Milch 1145; Entfernung aus Leuchtgas 1164, 1165; Verwendung 1164.
- Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, siehe Ammoniumsulfhydrat.
- Schwefelwasserstoff-Schwefelbaryum, siehe Baryumsulfhydrat.
- Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium, siehe Calciumsulfhydrat.
- Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, siehe Kaliumsulfhydrat.
- Schwefelwasserstoff-Schwefellithium, siehe Lithiumsulfhydrat.
- Schwefelwasserstoff-Schwefelmagnesium, siehe Magnesiumsulfhydrat.
- Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, siehe Natriumsulfhydrat.
- Schwefelwasserstoff-Schwefelstrontium, siehe Strontiumsulfhydrat.
- Schwefelwasserstoff-Schwefelzink, siehe Zinksulfhydrat.
- Schwefelwismuth : versuchte Darst. eines höheren 298; Verh. 1051 f.
- Schwefelzink : Bildungswärme 100; Umwandl. in basisches Zinksulfat 1134.
- Schwefelsinn : Verh. 1051 f.
- Schweflige Säure : absoluter Siedep. 86; als Kryogen, Kryohydrat 56; Reduktion 192; Verh. 196; Einw. auf Ueberschwefelsäure 204, auf Schwefel 206, auf Aethylalkohol 337; Best. des absoluten Siedep. 1033; Best. neben unterschwefliger Säure 1045; Gewg. aus schwefels. Zink und Zinkblende 1120; Controle der Verh. an schwefliger Säure beim Bläuenmerprocess 1121; Anw. zur Dest. von sauren Phosphaten aus basischem 1124, zur Regeneration des Schwefels aus Sodarückständen 1130; Dest. Verh. 1131; Anw. 1133.
- Schweflige Säure-Anhydrid : Elektricitätsleitung, Elektrolyse 148.
- Schweflige Alkalien : Doppelsalze mit schwefels. Iridium 316 f.

- Schweflgs. Baryum : Bild. 305 f.  
 Schweflgs. Calcium, saures : Darst., Anw. 1180; Anw. in den Brauerseien 1158.  
 Schweflgs. Iridium : Doppelsalze mit schwefels. Alkalien 816 f.  
 Schweflgs. Iridium-Natrium : Darst., Zus., Eig. 817.  
 Schweflgs. Kalium, neutrales : Verb. mit Pyrotraubensäure 699.  
 Schweflgs. Kalium, saures r Verb. mit Pyrotraubensäure 699.  
 Schweflgs. Natrium, neutrales : Verb. mit Pyrotraubensäure 698; Anw. 1158.  
 Schweflgs. Natrium, saures : Verb. gegen Salzsäure 215; Verb. mit Pyrotraubensäure 698.  
 Schweflgs. Salze, siehe Sulfite.  
 Schweflsofen : Verbrennungsproducte 1167.  
 Schwerkraft: Wärmegleichgewicht eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft 64.  
 Schwerspath : Pseudom. von Speiskobalt nach Schwerspath 1277; Bild. aus Gaefts 1288.  
 Scopolia japonica : Vork. von Solanin 977.  
 Iobacinsäure : Bild. 86.  
 Iobacyle Säure : Verb. gegen Anilin 785.  
 Iobanilid : Darst., Eig., Lösl. 785.  
 Iobanilsäure : Darst., Basicität, Lösl. 785.  
 eepflanzen : Natrongehalt 950.  
 eesals : Vork. von Jod 1048.  
 eewasser, siehe Wasser, natürlich vorkommendes.  
 eide : Wärmeleitung 76, 77; Verb. des Fibroins 989; Anw. 1173; Färbung mit Cyanpurpur 1179.  
 eife : Petroleumseife 1169; als Anstrich 1195 f.  
 en : krystallinisches, elektrischer Leitungswiderstand 145 f.; Verb. gegen Metalle 1045.  
 eneyana. Chrom-Kalium : Nichtbild. 832.  
 eneyana. Gold-Kalium : Eig. 832.  
 eneyana. Kalium : Verb. gegen Platinchlorid, gegen Chromalaun 832.  
 eneyana. Platin-Kalium : Darst., Zus., Eig., Krystallf. 832.  
 engold : Vork. 294.  
 Selenide, siehe Guanajuatit; siehe Silaonit.  
 Selenige Säure : thermoelektrisches Verh. der Lösung 185.  
 Selenigsaureanhydrid : Verb. gegen Sulfuryloxychlorid 208; Bild. 212.  
 Selenigs. Didym : Zus., Eig. 248.  
 Selenigs. Lanthan : Zus., Darst. 250.  
 Selenoxychlorid : Verb. gegen Sulfurylochlorid, gegen Sulfuryloxychlorid 208.  
 Selens. Ammonium : Verb. gegen Wärme 212.  
 Selens. Ammonium, saures : Bild. 212.  
 Selens. Didym : Zus., Eig. 248.  
 Selens. Lanthan : Zus., Eig. 250 f.  
 Selenschwefeloxytetrachlorid, siehe Schwefelselenoxytetrachlorid.  
 Selenschwefelwismuth, siehe Guanajuatit.  
 Selensilber : Vork. 294.  
 Selenultramarin : Darst. 1178.  
 Selenwismuth : Vork. 294.  
 Semiglutin : Darst., Eig., Lösl., Reactionen 986 f.; Niederschläge mit Platinchlorid, Formel, Verb., Bild. 987.  
 Semines Cataputiae minoris, siehe Euphorbia Lathyris.  
 Senföl : Bild. 356.  
 Senföle : Verb. gegen Benzidin 614.  
 Senfölessigsäure : Nichtbild. 860.  
 Senneblätter : Unters. 966 f.  
 Sericit : Vork. 1246.  
 Serpentin : aus dem sächsischen Erzgebirge, sp. G., Wärmeleitung 77; Verb. 1198; Vork., Eig., Anal., Formel 1248.  
 Serpentin, ophiolithischer, siehe Gabbro.  
 Serum : Dialyse von Pferdeblutserum 62.  
 Serumcasein : Verb. 996 f.  
 Serumweiß : Unters. 982.  
 Sesquioxide : Darst., Eig. und Verb. der Doppelsulfate 267 f.  
 Sheabutter als Ersatz des Palmöls : Eig., Zus. 1169.  
 Siambenzoöl : Vork. von Vanillin 622.  
 Sieden : überhitzter Flüssigkeiten 21; Beseitigung des unregelmäßigen Siedens übereinander geschichteter Flüssigkeiten 87; von Gemengen 52, 53.  
 Siedepunkt : Best., neues Verfahren 35; des Schwefels, des Anthracens, des Quecksilberjodids, des Arsentrijodids, des Wismuthchlorids, des Antimontrijodids, des Zinkbromids, des Zink-

- chlorids, des Chlorthalliums, des Jodthalliums, des Cadmiums, der festen Kohlensäure, Regelmäßigkeiten in den Siedepunkten der gechlorten Aethane 86; Best. der Siedetemperatur 119.
- Siedepunkt, absoluter: Best. von schwefeliger Säure, Chlor und Aether 86; Best. 1088.
- Siedepunkte, hohe: Anw. des Luftthermometers zur Best. 67.
- Siedetemperatur: Best. 119.
- Siegellack: Material 1186.
- Silaonit: Zus. 1202; Krystallf. 1204.
- Silber: Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod 102; Einw. auf Wasserstoffsäuren 112; Verh. zu Chlorwasserstoff 118; Spectrum 174; Anw. als Ozonoskop 196; Legirungen mit Arsen 281; Verh. gegen Aluminium 245; Aufnahme von Sauerstoff, sp. G. 805; Verh. gegen gelösten Schwefel 1045; Trennung von Zink 1062, von Kupfer 1068; Abscheid. aus Bromsilber durch Licht 1068; Scheid. von silberhaltigem Kupfer 1109; Gutmachung der silberhaltigen Oxyde von der Entsilberung des Werkbleies, Reinigung und Entsilberung des Werkbleies 1111 f.; Gewg., Behandlung silberhaltiger Erze 1112 f.; mechanische Scheid. von Blei 1113; gediegenes, Krystallotektonik, Silberplatte von Kongsberg 1201.
- Silberacetyloyamid: Zus., Eig., Darst. 843.
- Silberamalgam: Impulsion elektrolytischer Flüssigkeiten in Contact damit 155.
- Silberarsenür: Darst., Eig., Verh. 281.
- Silberbensylmercaptid: Darst., Zus., Eig. 678.
- Silberglanz: Verh. 1198.
- Silberkies: Vork., Krystallf., Anal., Formel 1208; siehe Frieselt.
- Silber-Kupferlegirungen: Zus., Schmelzp. 303.
- Silbermethylthioharnstoff, isomerer: Darst. 356.
- Silberoxychlorid: vermuthliche Bild. 1068.
- Silberoxyd: Bildungswärme 100; Zersetzungswärme durch Schwefelwasserstoff 101; Bildungswärme 106.
- Silbersalze: Löstl. in Alkohol 99; Vork. 1064.
- Silberultramaria: Darst., Löstl., Vork. 1177.
- Silicate: Verh. gegen Lackmasse 241; Aufschliessung, Best. des Silicoxyduls 1054; von Calcium und Magnesium, Anw. 1118 f.; Einfluss sessilischer Silicate auf die Absorption von Salzen durch den Boden 1140; Bedeutung der Silicate des Murchalks für die Bodenbildung 1142.
- Silicatgesteine: Vork. der die Gesteineralien zusammensetzenden Elemente in Silicatgesteinen 1281.
- Silicium: Substitution von Chlor in dem sauren Chlorid durch Sauerstoff 108; Bild., Wärmeentbindung mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod 109; Bedeutung für die Pflanzen 940; Abscheid. aus dem Roheisen 1100 f.; Best. im Bessemerstahl, Einfluss auf die Eig. des Stahls 1101; Abscheid. im Bessemer-Converter, Vermehrung des Siliciumgehaltes von geschmolzenem Gußeisen beim Stehen an der Luft 1103; Best. im Gußeisen 1106; Verhältniß zum Natrium in Ultramarin 1178; Vertretung durch Titan in einem Vesuvian 1238.
- Siliciumoxychloride: Bild. 109.
- Siliciumverbindungen: Vork. in Pflanzen 948 f.
- Silur: Diabasphegryrit, Olivengabbro, metamorphische und eruptive Gesteine aus dem Silur 1284.
- Sipyrit: vermuthliches Vork. von Philippin 258 f.; von Amherst, Verh. von Ytterbierde 261.
- Skapolith: Krystallf. 1273; siehe Titanit.
- Skatol: Bild., Schmelzp. 934; Verh., Schmelzp., Formel, Entstehung 1068.
- Skorodit: Krystallf., Formel 1232.
- Smaragd: Darst. des Berylliums 241 f.; aromatische Structur 1199.
- Soda: Ammoniakverfahren 1119; Anw. der Rückstände bei der Entzinkung des Kupfers aus Kiesen 1108 f.; Uebergang des Arsens der Pyrite in die Producte der Sodafabrikation 1122; Sodaschmelzproceß 1125 f.; Lage der deutschen Sodaindustrie, Darst. aus Kochsalz und Magnesiumdihydrogencarbonat, Vork.

- blau Färbung der Nohsoda 1128 f.; Verh. in Lösung gegen Aetzkalk, Geschichte der deutschen Sodafabrikation im Jahr 1878 1128; Zerstörung der Cyanverbindungen bei der Sodaschmelze, Regeneration des Schwefels aus Sodarückständen 1129 f.; Darst. aus Schwefelnatrium 1131 f.; Bild. der natürlichen 1222 f.; siehe kohlen. Natrium.
- Sodalith: Krystallsystem, Formel 1248.
- Soffioni, siehe Maremmen.
- Solmonit: Vork. von Korund 1211.
- Solanin: Vork. 977; Reactionen 1082.
- Solarisation: Ursache 188.
- Sonne: vergleichende spectralanalytische Beobachtung der Elemente der Sonne und anderer Gestirne 7; Best. der Wellenlänge der unsichtbaren Wärmestraahlen des Sonnenspectrums jenseits des Roths 79; Spectralanalyse, Karte des Spectrums 185; Chemie derselben, Sauerstoff in der Atmosphäre, ultravioletter Theil des Spectrums 185 f.; Ursprung der Protuberanzen, magnetischer Zustand 186.
- Sonnenlicht: spectrometrische Unters. 159; siehe Licht.
- Sonstadt's Lösung, siehe Jodkalium-Jodquecksilber.
- Spalten: Entstehung 1281.
- Spaltpilz: für Glycerin 1019 f.
- Spannung: der Oberfläche von Flüssigkeiten, Einfluß auf die Erhaltung der Uebersättigung 58.
- Speckstein: Pseudom. nach Augit und Enstatit 1278.
- Spectralanalyse: vergleichende spectralanalytische Beobachtung der Elemente, der Sonne und anderer Gestirne 7; Anw. zur Best. hoher Temperaturen 67; neues geradsichtiges Spectroskop, Skala für Taschenspectroskope, Umrechnung der Kirchhoff'schen Spectralskala auf Wellenlängen, Berechnung der Verbreiterung der Spectrallinien, Spectralbilder von Gasen und Metallen 169; Spectrum der Schießbaumwolle, Spectren des Sauerstoffs, spectralanalytische Erfahrungen bezüglich der Hypothese, daß die sogenannten Elementarzusammengesetzungen 170 f.; Verh. des Calciums, Eisens, Lithiums und Wasserstoffs, Natur der Spectren, Spectren gemischter Gase 172 f.; Spectren der gemischten Elemente und ihrer Verbb. 178 f.; Spectren von Gasen und Dämpfen 174 f.; Spectren der Entladung in Geißler'schen Röhren, Sauerstoffspectrum, Vork. heller Sauerstofflinien im Sonnenspectrum 175 f.; quantitative Spectralanalyse, Einfluß der Dichte eines Körpers auf die Menge des von ihm absorbirten Lichtes 176 f.; Einfluß der Lösungsmittel auf die Absorptionsspectren gelöster absorbirender Medien 177, 180; Verschiedenheit der Absorptionstreifen der Körper im festen und gelösten Zustand 177 f.
- Spectrophotometer: Beschreibung 1097.
- Spectroskop: Meßapparat 1095.
- Spectrum und Dahingehöriges, siehe Licht.
- Speichel: Einw. auf Stärke und Glycogen 994; Ferment 1084; Vork. von salpetriger Säure 1047; Best. des Rhodannatriums 1091 f.
- Speiskobalt: Verh. 1198; Pseudom. nach Schwerspath 1277.
- Spergula vulgaris: Spergulin 960.
- Spergula maxima: Spergulin 960.
- Spergulin: Vork., Darst., Zus. 960.
- Sperma: vom Menschen, Charkot'sche Krystalle 1003 f.
- Spiegel: Darst. von Glasspiegeln mit Hülfe elektrischer Ablagerung 1114.
- Spiegeleisen: Unters. der durch Einw. von Säuren entstehenden Kohlenwasserstoffe 867; Best. des Mangans 1061 f.
- Spinell: künstliche Bild. 240; Zwillinge, Krystallf., Färbung 1215 f.; Vork., künstliche Darst. 1216; Darst. 1261; Vork. 1321.
- Spinelle: Jacobsit, Cleveit 1216; Yttriummit 1217.
- Spodumen: Verh. 1198; Anal. 1252 f.; Isomorphie mit Petalit 1254.
- Spritsflasche: bewegliche Spitze 1096.
- Sprosspilzschleim: Unters. 1028 f.
- Stärke: Unters. der bei Einw. von Salpetersäure entstehenden Gase 220; itelische, Formel, Verh. gegen Diastase oder verdünnte Schwefelsäure 924 f.; Bild. 945; Beeinflussung der

- Bild., Verh. 951; Constanten des Gehaltes in den Kartoffeln 960; Verh. 971; Best. 975 f.; Verh. gegen Diastase, Speichel, Pankreas- und Leberferment 994; Buttersäuregährung 1017, 1019; Umwandl. im Zucker durch ungeformte Fermente 1034 f.; Verh. gegen ungeformte Fermente aus Pflanzentheilen 1035; Gewg. aus Rostkastanien, Verwerthung der Rückstände von der Weizenstärkefabrikation 1153 f.; Verh. gegen Dampf, Umwandl. in Dextrin und Traubensucker durch Kohlensäure, Scheid. des Klebers von der Getreidestärke 1154 f.; Verh. von Kleister gegen Mais 1155; Nachw. im Kaffee 1163; Best. im Papier 1174; siehe Stärkemehl, siehe Weizenstärke, siehe Amylon und Amylum.
- Stärkemehl**: Entfernung der stärke-mehlartigen Stoffe aus Pflanzenfaser 1173; siehe Stärke.
- Stärkesyrup**: Verbesserung geringer Sorten 1148 f.
- Stärkesucker**: Schmelzp., Unters. 918; Darst., Vork. von Arsen 1148.
- Staffelit**: von Nassau, Vork. von Didym, Cer und Lanthan 245.
- Stahl**: Aenderung der Wärmeleitung durch Magnetisirung 78; permanenter Magnetismus 157; Best. des Phosphors 1049, des Eisens 1062; Best. des Siliciums im Bessemerstahl, Beeinflussung der Eig. durch Silicium, Oxydationsverlauf in den Convertern, Erzeugung ohne Blasen 1101; Sauerstoff im Bessemerstahl 1102; Theorie der Bild., Härten, Festigkeit und Dehnbarkeit von Eisen und Stahlplatten, Chromstahl 1104 f.; nickelhaltiger 1106.
- Stahlröhren**: mit Kernen, magnetische Unters. 157.
- Stahlstäbe**: magnetische Unters. 157.
- Stearin**: Nichtvork. 962.
- Stearinkerze**: optische Grade 68.
- Stearinlicht**: Flammentemperatur 117.
- Stearinsäure**: Verh. gegen Phosphor und Schwefel 224; vermuthliche Bild. 651; Nichtvork. 962; Darst. 1005; Scheid. von Oelsäure 1081; Darst. aus Sheabutter 1169.
- Stearins. Natrium**: als Anstrich 1195 f.
- Steinapfel**: Fluorescens des Aussuges der Samen 162.
- Steinpalme**: Blätter 951.
- Steinkohle**: Selbstentzündung 1167; schlagende Wetter, Explosionen in Steinkohlengruben, Verdampfungsversuche 1168.
- Steinkohlentheor.**: Darst. der Rohproducte zur Farbstofffabrikation, Verh. 1171; siehe Theor.
- Steinkohlentheorkresol**: Unters. 576.
- Steinkugel**: Unters. der Wärmeleitung 78.
- Steinmark**: Nomenclatur 1268.
- Steinsals**: Wärmestrahlung, Unters. 78; Vork. von Ammoniumsalsen 218 f.; siehe Chlornatrium.
- Sterengases**: 26.
- Stickoxyd**, siehe Stickstoffoxyd.
- Stickoxydul**, siehe Stickstoffoxydul.
- Stickstoff**: Darst. 33; Diffusion durch Wasser 49; Bildungswärmen der Oxyde 81; Flammentemperaturen der Gemische mit Leuchtgas 116; Einfluss auf die Impulsion elektrolytischer Flüssigkeiten 155; Verh. bei der Spectralanalyse 172; Unters. der bei Einw. von Salpetersäure auf Stärke entstehenden Oxyde, der in den Bleikammern anstreichenden 220; Vork. in Gabbro 280; Verh. gegen übermangans. Kalium 277; stickstoffhaltige und stickstofffreie Stoffe in Kirschchlorbeerblättern 945; Bedeutung für die Pflanzen 940; stickstoffhaltige Bestandtheile der Kartoffeln 960 f.; Best. in russischen Roggen- und Weizensorten 961 f.; Best. des in Form von Eiweiß und von Amiden vorkommenden 957; Bild. bei der Fäulniss 1022 f.; Best. nach Knop 1046 f.; gleichzeitige Best. mit Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbb. 1069 f.; Best. in pflanzlichen Eiweißkörpern 1092; Aenderung am Will-Varentrapp'schen Apparate 1097; Gewg. von schwefels. Ammonium aus dem Stickstoff der Grünlandsmoore 1126; Stickstoffabsorption des Bodens 1141; geeignetste Verbindungsform für die Gerste 1143.
- Stickstoffdioxyd**: Best. des absoluten Siedep. 1038.
- Stickstoff-Magnesium**: Bild., Eig., Verh., Zus. 241.
- Stickstoffoxyd**: Bild. 220; Oxydation durch übermangans. Kalium 277.

**Stickstoffoxydul** : Anw. zur Verdichtung von Wasserstoff 49; Verhältniß der beiden sp. W. 74; Reibungscoefficient sp. W. 76; Wärmeleitungsfähigkeit 76; Verh. gegen übermangans. Kalium 277; Anw. zum Anästhesiren 1007.

**Stickstoffverbindungen** : Best. in käuflicher Schwefelsäure 1046.

**Stilben** : Addition von Bromwasserstoff 329.

**Stilbenbromür** : Reduction durch Cyankalium 424.

**Stilbit** : Verh. 1198.

**Storax** : Unters. der Styrole aus verschiedenen Arten 886; Lösl. 1187.

**Strabikies** : Verh. 1198.

**Strengit** : Krystallf., Formel, Vork. 1233.

**Strontian** : Darst. und Eig. des krystallisirten 238 f.; sp. G., sp. V. 239; siehe Strontiumoxyd.

**Strontianit** : Verh. gegen Citronensäure 1198.

**Strontium** : Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod 102; Spectren der Verbh. mit den Halogenen 174; Vork. in der Sonne 185.

**Strontiumflamme** : Eig. 160.

**Strontiumhydrat** : als Kryogen, Kryohydrat 55.

**Strontiumhyperoxyd** : Verb. mit Wasserstoffhyperoxyd 198.

**Strontiummanganit** : Zus., Darst., Eig. 274; Verh. 275.

**Strontiumoxyd** : Neutralisationswärme mit Phosphorsäure 97; Spectrum 173 f.; Verh. gegen citronens. Ammonium 727; siehe Strontian.

**Strontiumsulfhydrat** : Bildungswärme 99.

**Strontiumverbindungen** : Quelle 1199.

**Strychnin** : Absorptionsspectrum 871; Verh. 891; Nitrirung, Verh. 910; Vork. 912 f.; Unterscheid. von Gelsemin 1083; Reaction 1085.

**Stützit**, siehe Tellursilberglanz.

**Styphninsäure** : Darst. 547; Bild., Const. 550; Bild. 552.

**Styrol** : Verh. gegen salpetrige Säure 329; Bild. aus Metastyrol, Ausbeute aus dem rohen, Drehungsvermögen 886.

**in-Styrol** : Darst., Verh. 886.

**Styrole** : verschiedener Storaxarten, sp. G., Rotationsvermögen 885.

**Styrolenalkohol** : Darst. und Unters. des Chlons des aus Styrolenalkohol erhal-

tenen Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{10}$  400; Darst., Verh., Pinakoline 555.

**Stüholzwurzel** : Anal. 967.

**Sulfaldehyd** : Oxydation 888.

**Sulfate** : Verh. gegen Salzsäuregas 213; siehe die einzelnen Schwefels. Salze.

**Sulfide der Metalle** : Dissociation, Verh. gegen Wasser 125; siehe die betreffenden Schwefelmetalle.

**Sulfverbindungen** : Unters. 855.

**Sulfite** : Verbh. der Pyrotraubensäure mit Sulfiten der Alkalien und alkalischen Erden 698.

**Sulfoaminisophtalsäure** aus p-Sulfoaminisophtalsäure : Verh. 799; von Jacobson, Identität mit Sulfoisophtalsäure von Remsen und Iles 858.

**$\alpha$ -Sulfoaminisophtalsäure** : Darst. 852; Formel, Schmelzp., Lösl., Eig., Salze, Verh. 858.

**Sulfoamintolylsäure** : Darst., Verh., Eig., Schmelzp., Lösl., Salze 852; aus  $\beta$ -Xylolsulfoamid, Schmelzp., Darst., Eig., Kaliumsals 858.

**p-Sulfoamintolylsäure** : Oxydation, Const. 792.

**Sulfoanilsäure** : Bild. 484, 486.

**Sulfoanthracensäure** : Fluorescenz 162.

**Sulfoantimos. Natrium** : Verh. im Thierkörper 1010.

**Sulfobenzid** : Darst. 858; Verh. 861.

**p-Sulfobenzidcarbonsäure** : Darst., Formel, Eig., Schmelzp., Lösl., Salze 860.

**p-Sulfobenziddcarbonsäure** : Darst., Formel, Eig., Schmelzp., Lösl., Salze 860.

**Sulfobenzidsulfosäure** : Darst., Formel, Salze 861.

**Sulfo-p-brombenzamid**, siehe Amidosulfo-p-brombenzoesäure.

**Sulfo-p-brombenzoesäure** : Unters., Chloride, Aethersäure, Aminsäure 848.

**Sulfo-p-brombenzoylchloride** (Chlorsulfo-p-brombenzoesäure) : Unters., Schmelzp., Lösl., Eig., Verh. 848.

**Sulfocarbonilid** : Verh. gegen  $\alpha$ -Monochlordinitrobenzol 432.

**Sulfocarbonylchlorid** : Einw. auf Schwefelharzstoff 857.

**Sulfochloranthracensäure** : Fluorescenz 162.

**Sulfo-p-chlorbenzoesäure** : Unters. 848.

**Sulfoeyankalium**, siehe Thiocyankalium.

**Sulfoeyansäure-p-Monochlorbensyläther** : Schmelzp. 418.

**Sulfoeyansäure-p-Monojodbenzyläther** :  
Zus. 419; Darst., Eig., Schmelzp.,  
Lösl. 420.

**Sulfoeyans. Eisen** : Bild. 359.

**Sulfoeyanverbindungen**, siehe Schwefel-  
eyanverbindungen und Thiocyanver-  
bindungen und Rhodanverbindungen.

**Sulfoeyanwasserstoffsäure** : Vork. im  
Harn 1001.

**Sulföessigsäure** : Darst. 695.

**Sulfoharnstoff** : Verh. 748; siehe Schwe-  
felharnstoff; siehe Thioharnstoff.

**Sulfisophtalsäure** : Identität mit Sulf-  
aminisophtalsäure 858.

**Sulfomilchsäure**, siehe Thiomilchsäure.

**Sulfone**, aromatische : Darst., Unters.  
858 f.; siehe Dialkylsulfone.

**Sulfoxybenzoesäure** : Verh. gegen Kali-  
hydrat 768 f.

**Sulfopropionsäure** : Darst., Salse 694 f.

**Sulfosalse** : natürlich vorkommendes  
lichtes und dunkles Rothgiltigers  
1208 f.; Feuerblende, Miargyrit, Di-  
aphorit, Freieslebenit 1209 f.; Zun-  
dererz, Dufrenoyait, Binnit, Jordanit,  
Verwachsungen von Fahlers mit Ku-  
perkies 1210.

**Sulfosäuren** : aus m-Xylenol 579, 581;  
gebromte, Bromirung 846.

**Sulfosäurechloride** : aromatische, Um-  
wandl. in Sulfone 859.

**Sulfotoluid** : Bild. 385; Darst. 858; aus  
p-Toluolsulfosäure, Oxydation 860.

**Sulfotoluylsäure** : Identität der entspre-  
chenden Oxytoluylsäure mit Oxyto-  
luylsäure aus Cymol, aus Chlor- und  
Bromtoluylsäure 785.

p-Sulfoxybenzol- $\beta$ -Naphtolsulfosäure :  
Const., Darst., Eig., Lösl. 488.

p-Sulfoxybenzol- $\beta$ -naphtolsulfos. Ba-  
ryum, saures : Zus., Eig., Lösl. 488.

**Sulfuride**, natürlich vorkommende : Mar-  
kaskit 1205 f.; Zinnober, Metacinnaba-  
rit, Zinkblende, Plumbomanganit, Youngit  
1206 f.; Eisensulfid, Magnetkies,  
Friselit 1207 f.; Silberkies 1208.

**Sulfurylchlorid** : Darst. 206 f.; Verh.  
207; Verh. gegen Selenoxychlorid 208;  
Einw. auf Resorcin 556 f.

**Sulfuryloxybromid** : versuchte Darst.  
208.

**Sulfuryloxychlorid** : Eig., Darst. 206 f.;  
Einw. auf Selentetrachlorid 207; Verh.  
gegen Selenoxychlorid, gegen Selenig-

säureanhydrid, Einw. auf die Chloride  
des Titans, Zinns, Antimons und  
Siliciums 208, auf Dichlorresorcin  
557 f., auf Dichlorresorcinsulfosäure  
558.

**Sumpfgas** : Bild. 837; siehe Methan.  
**Superphosphat** : Darst. 1124; siehe phos-  
phors. Calcium.

**Surrogate** : des Kaffees 1163.

**Susannit** : Beschreibung, optische Eig.,  
Verwachsungen 1223.

**Syenit** : Gehalt an Strontium und Ba-  
ryum 1199.

**Symmetry of aspect** : 2.

**Symplocos racemosa** : Alkaloide der  
Rinde (Loturrinde) 968 f.

**Synanthron** : Vork. in Rohanthracen,  
Abscheidung, Zus., Verh. 399.

**Synanthroon** : Vork., Verh. 946 f.

**Syntonin** : Darst. eines ähnlichen Kör-  
pers aus Pepton 936.

**Syntonin-Quecksilberchlorid** : Zers. durch  
Dialyse 62.

**Syringa** : Gasgehalt der gefrorenen Zweige  
942 f.

**System** : parallelepipedisches 1; perio-  
disches, Be = 12,8 paßt nicht in das-  
selbe 71.

**Szabóit** : Eig., Krystallf., Vork., Anal.  
1271.

**Tabak** : Anal. 964.

**Tämit** : Darst., Krystallf., Actinfiguren  
1815.

**Tafelschiefer** : von Carlsbadem, sp. G.,  
Wärmeleitung 77.

**Talg** : Pflanzentalg der *Vateria indica*  
978.

**Talk** : Verh. 1198.

**Tanacetylhydrat** : Vork., Darst., Formel  
980.

**Tannenhars** : Abstammung, Gewg., Eig.,  
Zus., Anw. 983.

**Tannin** : Vork. 971; Best. 975; Anw.  
zur Abscheid. der Nichtzuckerstoffe  
aus Melasse 1152; siehe Gerbsäure,  
Gallusgerbsäure.

**Tantalit** : Vork. 1274 f.; Anal. 1275.

**Tartronsäure** : Beziehung des Cyanids  
zu Harnsäure 361; Identität mit Oxy-  
malonsäure, Darst. 702 f.

Faschenspectroskop, siehe Apparate.

Faurin : Verh. gegen übermangans. Kalium 259, gegen Cyanamid 389.

Faurocyamin : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 389.

Faxin : Lösl., Verbb., Trennung von anderen Alkaloiden 1083.

Faxus baccata : Eig. des Taxins 1083.

Fellur : Anal. des gediegenen 1200; Vork. von gediegenem 1203, von Tellurocker 1215; Ferrotellurit 1226; Vork. 1227.

Fellurate, siehe tellurs. Salse.

Fellurserze : Siebenbürgens 1203 f.; siehe Telluride.

Fellurgold : Vork. 294.

Felluride : Calaverit, Krammerit, Coloradoit 1203 f.; Hoesit, Tellurserze Siebenbürgens 1203 f.

Fellurocker : Vork., Krystallf. 1215.

Fellursäure : sp. G. 26.

Fellurs. Ammonium : sp. G. 26.

Fellurs. Salse (Tellurate) : natürlich vorkommende, Magnolit, Ferrotellurit 1226 f.

Fellurs. Thallium : sp. G. 26.

Fellursilber : Vork. 294.

Fellursilberblende (Stiftit) : Zus., Krystallf. 1204.

Fellursilberglanz (Hoesit, Petsit) : Zus., Krystallf. 1204; siehe Hoesit.

Fellurultramarin : Darst. 1178.

Fellurwismuth : Vork. 294.

Temperatur : Einfluss der Temperatur auf chemische Vorgänge 18, auf den Ausfluss von Wasser 63; Gesetz der Abhängigkeit des Volums einer Flüssigkeit von der Temperatur 69; Einfluss auf die Neutralisationswärme 81; siehe Wärme.

Tension, siehe Dampfspannung.

Tephroït, siehe Pikrotephroït.

Terbinerde : Darst., Molekulargewicht 256; Vork., Eig., Zus., Spectrum 259; Vork. im Gadolinit, Eig., Verh. 260.

Terbium : Darst. 255 f.; Untersch. von Erbium 257; Spectrum 259; Identität mit dem Mosandrum von Smith 262.

Terbiumoxyd, siehe Terbinerde.

Tereben : Bild. 384.

Terebenten : Const. 389.

Terephthalsäure : Bild. 304 f., 380.

Terpen : linksdrehendes, aus den Blättern von Pinus sylvestris, sp. G., Siedep., Darst. 390; rechtsdrehendes, aus russischem Terpentinöl, Darst., Siedep., Drehungsvermögen, sp. G., Verh. 389; Vork., Untersch., Identität mit Australien 390; aus Terpin, Darst., Siedep., sp. G., optische Eig., Verh., Dibromid, Untersch. 689; aus Rainfarnöl, Darst., Siedep., Zus., aus Baldrianöl, Zus. 980; aus dem ätherischen Oele von Salvia officinalis, Darst., Siedep., Formel, sp. G., optische Eig. 980; Verh. 981; aus Campherdichlorid, siehe Camphen.

Terpenchlorhydrat : Darst., Eig., Schmelzp., Siedep., Drehungsvermögen 389.

Terpene : inactive, Const. 389; Const. 390; von Orangen, Verh. 638.

Terpentin : verschiedene Sorten 988.

Terpentinöl : Einfluss auf die Absorptionsspectren gelöster Stoffe 177; russisches, Untersch. des Terpens 389 f.; der Blätter von Pinus sylvestris, Untersch. 390; Untersch. 979 f.; Gewg., Eig., Zus., Anw. 983, 1176.

Terpentinölchlorhydrat : festes, Verh. gegen Natrium, Drehungsvermögen, Eig., Lösl. 390; Verh. 391; flüssiges, Verh. gegen Natrium 391.

Terpentinöldichlorhydrat : Darst., Schmelzp., Verh. 689.

Terpilen : Darst. aus Valerylen, sp. G., Siedep., Eig., Verh. 375.

Terpilendichlorhydrat : Darst., Zus., Siedep., Erstp., Verh. 375.

Terpilenmonochlorhydrat : Darst., Zus., Siedep., Verh. 375.

Terpin : Bild. 389; Darst., Const. 688.

Terpinol : Darst. 375; Siedep., Zus. 688; Verh. 639.

Tetraacetylululin : Lösl., Zus., Darst. 925 f.

Tetraacetylphenolphthaleïn : Darst., Eig., Verh. 551.

Tetraäthyltetrazon : Zus., Darst., Eig., Lösl., Erstp., Verh., Platindoppelsalz, Formel, Verh. mit Quecksilberchlorid 493; Verh. gegen Silbersalze, gegen Jod, Bild. 493.

Tetraamidooxyullobensäure : Darst. 962.

Tetrabromäthylbenzol : Bild. 368; Bild., Schmelzp. 369.



- Tetrabromäthylfluorescein** : Darst., Farbe 562.  
**Tetrabromalizarin** : Darst., Eig., Lösl., Verh. 605.  
**Tetrabromanthrachinon** : Darst. 426; Verh. gegen Kali 611; Darst., Lösl., Eig., Schmelsp. 656; Verh. 665.  
**Tetrabrom-o-azophenol** : Darst., Eig., Verh. gegen Äetskali 499.  
**Tetrabrom-p-azophenol** : Zus., Darst., Eig., Lösl., Verh. gegen Kalihydrat 501.  
**Tetrabrombenzol** : Bild., Schmelsp. 845.  
**Tetrabromcorallinphthalcin** : Darst., Zus. 599.  
**Tetrabromdiacetylresorcin** : Darst., Zus., Schmelsp., Lösl. 559.  
**Tetrabromdiimidophenolphthalcin** : Darst., Schmelsp., Zus., Verh. 551.  
**Tetrabromdioxybenzophenon** : Darst., Eig., Schmelsp., Verh. 681.  
**Tetrabromdiresorcin** : Darst., Eig., Lösl., Schmelsp., Reductionsproduct 560.  
**Tetrabromessigsäther** : Darst., Eig., Verh. 676.  
**Tetrabromfluorescein** : Darst. 561, 1185.  
**Tetrabromfluoresceincarbonsäure** : Zus., Darst., Eig., Verh., Kaliumsals 886.  
**Tetrabromfluoresceinnatrium** (Eosin gelbstich) : Darst. 1185; siehe Eosin, gelbstiches.  
**Tetrabromhexoylen**, siehe Hexoylen-tetrabromür.  
**Tetrabromkohlenstoff** : Bild., Eig., Verh. 868; Bild., Verh. 869.  
**Tetrabrommethylantracen** : Darst. 668.  
**Tetrabrommethyfluorescein**, siehe Eosin, in Alkohol lösliches.  
**Tetrabromphenanthren** : Darst., Schmelsp., Eig., Lösl. 423.  
**Tetrabromphenolphthalcin** : Verh. gegen Ammoniak 551.  
**Tetrabromresorcin** : Bild., Schmelsp., Lösl., Verh. 559.  
**Tetrabromsulfobenzoläure** : Formel 844; Verh., Salze, Chlorid 845.  
**Tetracetylphenolphthalcin** : Darst., Zus., Eig., Schmelsp. 551.  
**Tetrachloracetanilid** : Bild. 548.  
**Tetrachloräther** : Verh. gegen alkoholisches Kali 521.  
**Tetrachloralizarin** : Darst., Eig., Schmelsp., Verh., Lösl. 608.  
**α-Tetrachloranilin** : Schmelsp. 463.  
**v-Tetrachloranilin** : Darst., Schmelsp. 463.  
**α-Tetrachloranilin** : Darst., Schmelsp., Acetylderivat 463.  
**Tetrachloranthracen** : Darst. 424.  
**Tetrachloranthrachinon** : Darst. 424, 656 f.; Schmelsp., Lösl., Eig. 656.  
**Tetrachlorasorxybenzid** : Zus., Darst., Schmelsp. 432.  
**Tetrachlorbenzol** : Bild. 417.  
**Tetrachlorbenzole** : Unters. 416.  
**Tetrachlorchinon** : Bild. 758.  
**Tetrachlordimethylhydrochinon** : Darst., Zus., Lösl., Eig., Schmelsp. 565.  
**Tetrachlorknallplatin** : Darst., Eig. 310 f.  
**Tetrachlorkohlenstoff** : Refraction des Dampfes gegen Luft 165; Verh. gegen erhitzte Oxide 192; siehe Chlorkohlenstoff,  $\text{CCl}_4$ .  
**Tetrachlorphenanthren** : Bild., Darst. 421 f.; Lösl., Eig., Schmelsp., Verh. 422.  
**Tetrachlorresorcin** : Nichtbild. 559.  
**Tetraäthylammoniumjodid** : Bild. 442.  
**Tetraioddiphenylendioxyd** : Darst. 590 f.; Verh. 591.  
**Tetraioddiphenylhydrochinon** : Darst., Zus. 591.  
**Tetraiodfluorescein** : Darst. 1185.  
**Tetraiodfluoresceinnatrium** (Eosin blaustich) : Darst. 1185; siehe Eosin, blaustiches.  
**Tetramethyläthylen** : Identität mit dem Hexylen aus Dimethylisopropylcarbinol 377; Eig., Verh. gegen Brom, Siedep., sp. G., Chlorhydrat, Jodhydrat, Oxydation 536.  
**Tetramethyläthylendibromid** : Darst., Schmelsp., Verh. 586.  
**Tetramethyläthylenglycol** : Identität mit Pinakon aus Aceton 527; Identität mit Pinakon, Darst. 586.  
**Tetramethylammoniumjodid** : sp. G. 25; Verk., Verh. 879.  
**Tetramethylammoniumjodid-Quecksilberjodid** : sp. G. 25.  
**Tetramethyldiamidodiphenylmethan** : Darst., Verh. 453.  
**Tetramethylrosanilin** : trockene Destillation 476.  
**Tetranitrocellulose** : Formel, Darst., physikalische Eig., Bild. 923 f.

- Tetranitrochrysophanästure** : Darst. 669.  
**Tetranitrocorallinphthalen** : Darst., Eig., Verh., Derivate 599.  
**Tetranitro- $\alpha$ -Dinaphtyldichloräthylen** : Darst., Schmelzp. 398.  
**Tetranitro- $\beta$ -Dinaphtyldichloräthylen** : Darst., Schmelzp. 398.  
**Tetranitro- $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthylen** : Darst., Schmelzp., Eig. 392.  
**Tetranitrodiphenylharnstoff** : Verh. gegen alkoholisches Kali 354; Darst. 355.  
**Tetranitrooxysulfobenzid** : Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Verh., Lösl., Salse 361; Reduction 362.  
**Tetranitrotetraphenyläthan** : Zus. Darst., Verh. 406.  
**Tetraoxyditolyl** : vermuthliche Bild. 577.  
**Tetraoxyditolylanhydrid** : Darst., Zus., Lösl., Eig. 577.  
**Tetraphenyläthan** : zwei neue Bildungsweisen 405 f.; Eig., Lösl., Const. 406; Bild. 537, 634; Bild., Schmelzp. 628.  
**Tetraphenyläthanphenol** : Zus., Darst., Eig., Schmelzp. 406.  
**Tetraphenyläthansulfosäure** : Darst. 406.  
**Tetraphenyläthansulfos. Baryum** : Zus., Eig. 406.  
**Tetraphenyläthylen** : Bild., Schmelzp., 628; vermuthliche Bild. 636.  
**Tetraphenyläthylenoxyd** : Identität mit  $\alpha$ -Benzpinakolin, Darst., Const. 635.  
**Tetraphenylmethan** : Siedep. 67.  
**Petrathionsäure** : Bild., Verh. 205 f.  
**Petrathions. Baryum** : Eig. 205.  
**Petrathions. Kalium (neutrales)** : Lösungswärme 83.  
**Feucrin** : Vork., Zus., Darst., Verh. 977.  
**Feucium fruticans** : Glycosid 977.  
**Thallium** : Spectrum 174; Umkehrung der Spectrallinien 182.  
**Thalliumalaun** : Vork. auf Vulcano 1225 f.  
**Thalliumbraun** : Darst. 291.  
**Thalliumchlorid**, siehe Chlorthallium.  
**Thalliumcyanfuroxyd** : Darst., Krystallf., Lösl., Eig., Verh. 292; Verh. 298.  
**Thalliumfarben** : Darst. 291; Darst., Eig., Anw. 1195.  
**Thalliumgelb** : Darst. 291.  
**Thalliumgrün** : Darst. 291.  
**Thalliumorange** : Darst. 291.  
**Thalliumoxyd** : Anw. zum Nachw. von Ozon, Bild. 196.  
**Thalliumoxydul** : Lösungswärme 92; Bildungswärme 100; Zersetzungswärme mit Schwefelwasserstoff 101; Verh. zu Wasserstoffhyperoxyd 196.  
**Thapsia Garganica** : Anal. der Wurzelrinde 976.  
**Thapsia Silphium** : Anal. der Wurzelrinde 976.  
**Thaumasit** : Begriff, Vork., Formel 1277.  
**Thebain** : Reactionen 1081.  
**Thee** : Anal. von Paraguaythee 964; Gerbstoffgehalt 1163.  
**Theeegerbsäure** : Best. 964.  
**Theer** : Holstheer 983; Destillation mit Kalk 1171; Verwerthung von Fichtenholstheer 1172 f.; Gewg. aus Kohlenwasserstoffen der Fettreihe 1172; siehe Holstheer; siehe Steinkohlen-theer.  
**Theerfarbstoffe** : Darst. der Rohproducte 1171.  
**Theeröle** : Gewg. kreosotärmerer bei der Destillation von Theer mit Kalk 1171; schwere Theeröle der schwedischen Holzölfabriken 1172 f.  
**Theerxylol** : Verarbeitung auf m-Xylol 860.  
**Theobromin** : Darst., Murexidprobe, Lösl. 872; Abscheid. aus Cacao 1085.  
**Thermochemie**, siehe Wärme.  
**Thermometer** : allgemeine Aenderungen des Nullpunktes durch Erhöhung der Temperatur und des Drucks, Best. fester Temperaturpunkte 67.  
**Thermometer (Luftthermometer)** : neue Form, Anw. zur Best. hoher Siedep. 67.  
**Thermoregulator** : für Luftbäder, Beschreibung 68; siehe Wärmeregulator.  
**Thevetia yocali (Joyote)** : Samen 975.  
**Thevetosin** : Vork., Darst., Eig., Verh., Const., Wirk. 975.  
**Thialdin** : Oxydation 988.  
**Thiamide**, siehe Thioamide.  
**Thierchemie** : Respirationsprocess, Bebrütung des Hühnerfais, Umwandlungsprocess in den Geweben 985 f.; Verbrennungswärme der Nahrungsmittel, Pferdefütterungsversuche, Verdauung des Schafes 986 f.; Zus. und Verdaulichkeit der Luserne, Verh. der Rohfaser im Gänsemagen, Knochenbildung, physiologische Wirk. des Borax 987 f.; Conserviren thierischer Substanzen, synthetische Vorgänge im Thierkörper 988 f.; Verh. von Phenol, Indol und Benzol im Thierkörper 989 f.; Ort der Bild. der Phenolschwefelsäure

im Thierkörper, Verh. des Phenols im Thierkörper 990 f.; Phenolabscheidung durch den Harn, Verh. der Protocatechusäure bei der Fäulnis mit Pankreas 991 f.; Oxydation des Acetophenons im Thierkörper, Verh. des Salmiaks im thierischen Organismus 992 f.; Umwandl. des Ammoniaks in Harnsäure, Verbreitung und Entstehung von Hypoxanthin und Milchsäure im Thierkörper 998 f.; Pankreasverdauung, Verh. von Stärke und Glycogen gegen Fermente, Harnstoffmenge in verschiedenen Organen 994 f.; Vork. von Globulin in der Milchsäure, Magensaftsäure, Kohlensäure im Blut und in den Geweben 995 f.; Kohlensäureabsorption im Blut 996 f.; Best. des phosphors. Natriums im Blutserum der Grasfresser, Oxyhämoglobin, Methämoglobin 998 f.; Umwandl. von Kohlenoxydhämoglobin in Oxyhämoglobin 999 f.; Fibrinbildung im Blut, Hämocyanin 1000 f.; Allantoin im Hundeharn, Calciumoxalat im Harn, Nachw. von Indican im Harn, Sulfocyanwasserstoffsäure im Harn, o-, p- und m-Kresolsulfosäure im Pferdeharn 1001 f.; Lactosäure, Urobilin 1002 f.; flüchtige Bestandth. der menschlichen Excremente, Darmsteine von Pferden, Charkot'sche Krystalle 1008 f.; Cholsäure aus Menschen-galle, Oxydation von Cholsäure 1004 f.; Reduction und Oxydation der Cholsäure, Oxydation der Cholsäure und der vom Cholesterin derivirenden Säuren, Oxydation des Cholesterins 1006 f.; Gehirncholesterin, Anästhesiren mit Stickoxydul, Bild. von Kohlenoxydhämoglobin, Wirk. von Kohlensäure auf den thierischen Organismus 1007 f.; Giftigkeit des Schwefelkohlenstoffs, Nichtgiftigkeit der Oxalsäure, Uebertritt von Hypophosphiten und Pyrophosphaten in den Harn 1009 f.; Verh. von Schlippe'schem Salz im Organismus, Aufnahme und Abscheidung des Eisens durch den Thierkörper, Unschädlichkeit der Salicylsäure 1010; Verbreitung des dem Organismus einverleibten salicyls. Natriums, Wirk. und Ausscheidung der Salicylsäure, Einw. verschiedener Eiweißkörper auf den thierischen Organismus 1011 f.; Magnesia als Gegengift von Arsen, Retinapigment, Sauerstoffausscheidung

durch Plattwürmer im Sonnenfide 1012 f.; rothe Meeressalze, Cactiden, Secret der Bürseldrüsen von Gassen und wilden Enten, Farbstoffe der Vogeleier 1013 f.; Mittel gegen Schlangengift 1014; Nachw. des Quecksilbers in thierischen Substanzen 1090 f.; phosphorartige Substanz im Thierkörper 1091.

Thierfaser: Bleichung, Entfernung aus Pflanzenfaser, Const. der Wolle, Carbonisiren der Wolle 1175 f.; Bleichen von Federn, Gerben von Häuten, Best. der Gerbsäure, Gerbverfahren nach Knapp 1176 f.

Thierische Abfälle, siehe Abfälle, animalische.

Thierische Nahrungsmittel, siehe Nahrungsmittel, animalische.

Thioacetamid: Schmelzp., Verh., Lösl., Eig., Darst. 672 f.

Thioacetanilid: Verh. gegen Jodmethyl 328; Darst. 672 f.

Thioacetanilidnatrium: Verh. gegen Bromäthyl 328.

Thioacetophenon: Darst., Siedep., Eig., Lösl. 627; Schmelzp. 628.

Thioacetsäure-Aethyläther (Acetylthiylsulfid): Verh. gegen übermangans. Kalium 534.

Thioacetsäureanhydrid (Diacetylsulfid): Verh. gegen Baryumsuperoxyd, gegen Aether 534.

Thioaldehyd: Unters. 616 f.

o-Thioameisensäure-Benzyläther: Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh. 673.

Thioamidalkaliverbindungen: Verh. gegen Alkylhaloide 328.

Thioamide: Darst. 672; einbasischer organischer Säuren 744 f.; Darst., Verh. 751 f.

Thioanilin: Darst., Bild. 460.

Thiobenzaldehyd: Eig. 622.

Thiobenzoesäure-Aethyläther (Benzoylthiylsulfid): Verhalten gegen übermangans. Kalium 534.

Thiobenzoesäure-Isoamyläther (Benzoylisoamylsulfid): Verh. gegen übermangans. Kalium 534.

Thiobenzoketon: Oxydation 537.

Thiobenzophenon: Bild., Eig., Schmelzp., Verh. 537.

Thiobenzpinakon: Identität mit einer aus Benzophenonchlorid und Kalium-

- sulfhydrat erhaltenen Verb., Schmelzp., Verb., Oxydation 587.
- Thiocarbamins. Diäthylidenammonium : Identität mit Carbothialdin 859.
- Thiocarbanilid : Bild. 855.
- Thiocarbonylchlorid : Verh. gegen Thioharnstoff 845.
- Thiocyanalkalium : Einw. auf Aceton 625; siehe Rhodankalium.
- Thiocyanammonium : Bild. 347; siehe Rhodanammonium.
- Thiocyans. Guanidin : Verh. beim Erhitzen 347.
- Thiocyans. Melamin : Bild. 347.
- Thiodicyandiamin : Darst. 845 f.; Eig., Verh. 846; Nichtbild. 847; Darst. einer kupferhaltigen Base aus demselben, Eig. der Base und ihrer Salze, Bild. von Biguanid bei der Darst. 857.
- Thiodicyandiaminchlorhydrat : Zus., Darst., Eig., Krystallf. 846.
- Thiodiglycolsäure : Bild. 684, 688.
- Thioformamid : Darst. 678.
- Thioformanilid : Eig., Darst. 672 f.
- Thioglycolsäure : Bild. 685, 688.
- Thioharnstoff : Verh. gegen Thiocarbonylchlorid 845, gegen Chlorphosphor 846; Bild., Verh. gegen kohlen. Guanidin, gegen Quecksilberoxyd 847; Charakter der Verbb. mit Jodalkylen 856; Verh. gegen übermangans. Kalium 859, gegen Oenanthol 614; siehe Schwefelharnstoff; siehe Sulfharnstoff.
- Thioharnstoffchlorblei : Bild. 846.
- Thiomelansäure : Fluorescenz 162.
- Thiomilchsäure : Identität der aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäure und aus Brenstraubensäure entstehenden 697.
- Thiooxybuttersäure : Darst., Eig., Lösl., Salze 706.
- Thiooxyvaleriansäure : Darst., Eig., Lösl., Salze 706.
- Thiophenol : Verh. gegen Schwefelsäuremonochlorhydrin 558.
- Thiophosphorsäuren : Bild. 846.
- Thioschwefels. Natrium, siehe unterschweflgs. Natrium.
- Thiosulfopropionsäure : Nichtbild. 694.
- Thio- $\alpha$ -tolnylamid, siehe Phenylaceto-thioamid.
- Thon : sp. G., Wärmeleitung 77; Anw. 1118, 1188; aus Lies, Anal. 1291.
- Thonerde : Bild. 244 f.; Vork. in Kohfasern 949; Anw. 1118; siehe Aluminiumoxyd.
- Thonerdehydrat : Darst., von Thonerdehydrat für Zuckerraffinerien 1127; Anw. zur Scheid. des Rübensaftes 1151.
- Thonerdekali : Anw. zur Darst. von Aetzkali 1127.
- Thonerdekalk : Darst., Anw. 1127.
- Thonerdenatron : Umwandl. in Aetznatron 1127.
- Thonerdepräparate : Darst. 1127.
- Thonschiefer : aus dem Schwarzsathal, sp. G., Wärmeleitung 77; Verwendung 1133.
- Thonstein : Anal., Anw. 1269.
- Thorerde : Vork., Eig., Zus., Spectrum 259.
- Thymochinon : vermuthliche Bild. 405; Darst. 594.
- Thymol : Phosphorsäure-Aether, Fluorescenz 162; Verh. gegen Paraldehyd, Zinnchlorid und Chloroform 404; Aetherbild. 588; Anw. zur Darst. von m-Kresol 572; aus Campher, Vergleich mit natürlichem Thymol 587 f.; Verh. gegen schmelzendes Kaliumhydrat 588, 784, 807 f.; Wirk. 945.
- Thymoloxycuminsäure, siehe Thymoxycuminsäure.
- Thymolsäure : Bild., Formel 588.
- Thymoxycuminsäure : Bild. 588; Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Verh., Salze 807 f.; Const. 808.
- Thymoxycuminsäure-Aethyläther : Formel, Darst., Eig., Schmelzp. 808.
- Thymoxycuminsäureanhydrid : Darst., Eig. 808.
- Thymus Serpyllum : Atherisches Oel 981 f.
- Tiglinsäure : Salze 717 f.; Darst. 718.
- Timbobaum (Paullinia pinnata Linn.) : Unters. der Wurzelrinde 975 f.
- Timbonin : Vork., Darst., schwefels. Salz 976.
- Titan : Vork. in der Sonnenatmosphäre 186; Vork. in einem Vesuvian 1288; Cyano-Nitride of Titanium 1277.
- Titaneisen : Krystallf. 1211; siehe Pseudobrookit (Brookit).
- Titanit : Krystallf., Vork. 1273; siehe Greenovit.
- Titansäure : Einw. auf kohlen. Kalium in hoher Temperatur 192; Verh. gegen Tetrachlorkohlenstoff 193.

- Tekio purpur : Bereitung 977.
- Toluanisaldehydin : Eig., Lös., Schmelzp., 466.
- Tolubalsam : Lös. 1187.
- Tolubensaldehydin : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Krystallf., Lös., Salse, Verbb. 454; Oxydation 455.
- Tolubensaldehydin-Aethylchlorid : Darst., Platindoppelsalz 454.
- Tolubensaldehydin-Aethyljodid : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Lös., Verh. gegen Jod, gegen Silberoxyd 454.
- Tolubensaldehydin-Aethyltrijodid : Darst., Eig., Schmelzp. 454.
- Tolubensaldehydin-Methyljodid : Darst., Eig., Schmelzp., Zus., Platindoppelsalz 455.
- Toluchinin : Darst. 651.
- Tolufurfuraldehydin : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Lös. 455.
- Tolufurfuraldehydin-Methylchlorid : Eig., Lös., Platindoppelsalz 455.
- Tolufurfuraldehydin-Methyljodid : Darst., Zus., Schmelzp., Lös., Eig., Verh. gegen Jod 455.
- Tolufurfuraldehydin-Methylpentajodid : Darst. 455; Schmelzp. 456.
- Tolufurfuraldehydin-Methyltrijodid : Darst., Eig., Schmelzp. 455.
- Toluidin : Einw. auf Cholesterylchlorür 459 f.; isomeres, vermuthliche Bild., Const. 506; Einw. auf Cholesterin 1007.
- m-Toluidin : Bild. 504; Verh. gegen Ferricyankalium, Zus., Darst., Eig., Verh. 505; Braun, Violett, Rothviolett und Grau 1181.
- o-Toluidin : Verh. gegen Chlorjod 451; Verh. mit Pikramid 466; Verh. gegen Methylalkohol und Salzsäure 469; Oxydation durch übermangans. Kalium 504; Verh. gegen Ferricyankalium 505.
- p-Toluidin : Verh. gegen Menochlor-dinitrobenzol 483, gegen Chlorjod 450; Verh. mit Pikramid 466; Oxydation durch übermangans. Kalium 504 f.; Verh. gegen Chlorkalk und übermangans. Kalium 505; Braun 1181.
- Toluidine : methylirte, über deren Anwendbarkeit zur Darst. von Farbstoffen, Darst., Verh. 469 f.
- o-Toluidin-Chlorquecksilber : Schmelzp. 452.
- p-Toluidin-Chlorquecksilber-(Chlorid) : Zus., Darst., Eig., Schmelzp. 452.
- o-Toluidinsalze : Oxydationsproduct 461.
- Toluol : Dampfspannung 40; elektrische Leitung 149; Einfluss auf die Spectren gelöster Stoffe 177; Verh. eines Gemisches mit Chloraluminium gegen Sauerstoff 384; Verh. gegen Schwefelsäuremonochlorhydrin 385, gegen Methylchlorid 387 f., gegen Phosphorperoxyd und Fluorensalkohol 404, gegen Chlorjod 451, gegen Pikramid 466; Anw. zur Darst. von p-Tolyldiphenylmethan 479; Oxydation 1025; Darst. 1166; Gewg. 1171 f.
- p-Toluoldisulfid : Schmelzp., Darst. 572.
- Toluoldisulfoxyd : Verh. 860.
- p-Toluolsulfohydrat : Umwandl. in Disulfid 572.
- p-Toluolsulfochlorid : Bild., Darst. 886; Verh. gegen m-Xylol 859.
- p-Toluolsulfosäure : Darst. 885; Umwandl. in Phenyltolylsulfon 859.
- Toluolsulfosäure-Phenyläther : Eig. 861.
- Toluolsinkmercaptopan : Verh. 860.
- Toluyldiamin : Identität 327; Darst. 679; Verh. gegen salpetrige Säure 1047.
- m-Toluyldiamin : Verh. gegen Glyoxal 618, gegen Furfurol 615.
- o-Toluyldiamin : Verh. gegen Benzaldehyd 454, gegen Furfurol 455, gegen Salicylaldehyd 456.
- o-Toluylenhydratcarbonensäureanhydrid : Darst., Eig. 325.
- β-Toluylyphenylpinakolin : Verh. 636.
- Tolylbutylen : Verh. gegen salpetrige Säure 329.
- Tolyldiphenylcarbinol : Darst., Zus., Krystallf., Schmelzp., Lös., Verh., Nitrirung 481.
- Tolyldiphenylmethan : Darst., Eig., Lös., Siedep., Schmelzp., Oxydationsproducte 481.
- p-Tolyldiphenylmethan : Darst., Eig., Schmelzp., Lös., Siedep., Oxydationsproducte 479.
- Tolylglycocoll : Verh. gegen Harnstoff 857 f.
- Tolylharnstoff : Bild. 858.
- Tolyldantoin : Bild., Eig., Verh. 858.
- Tolyldantoinensäure : Bild. 857; Zus., Darst. 858.

- Tolylhydantoins.** Silber : Eig., Verh. 858.
- Tolylketon** : Verh. 632.
- Tolylphenylcarbinol** : Anw. zur Darst. von p-Tolylidiphenylmethan, Darst., Eig., Schmelzp. 479.
- Tolylphenylketon** : Umwandl. in Tolyphenylcarbinol 479.
- Tolylphenylsulfon**, siehe Phenyltolylsulfon.
- Topas** : große Krystalle, Krystallf., russischer 1237.
- Topinambur** : Unters. der Knollen 961.
- Trachyt** : Anal. 1284; Lithiumgehalt 1286; siehe Quarstrachyt.
- Trauben** : Reifen, Nachreifen 947 f.; Saft saurer 1015.
- Traubensäure** : aus Glyoxal, Blausäure und Salzsäure, Krystallf., Verh., Schmelzp. 718; vermuthliche, Darst., Eig., Lösl., optische Eig. 923.
- Traubenzucker** : Bild. bei der Elektrolyse des Salicins, des Amygdalins 152; Lactoglucose, Bild. 921; Verk. 975; Verk. in der Leber 994, in der Hefe 1028, 1080; Best. nach Fehling 1075 f.; Nachw., Bereitung der Fehling'schen Lösung 1076; Best. mit essig. Quecksilberoxyd, mit übermangans. Kalium, nach Sachsse 1077; Darst. von Traubenzucker enthaltenden Mehlpriparaten 1155; siehe auch Glucose.
- Triacetylaurin** : Schmelzp., Eig., Lösl. 595.
- Triacetylhydrocyanaurin** : Lösl., Eig., Schmelzp. 595.
- Triacetylhydrocyanrosolsäure** : Schmelzp. 595.
- Triacetylululin** : Darst., Eig., Zus. 925.
- Triacetyllenkorsolsäure** : Schmelzp. 595.
- Triäthylamin** : Elektrizitätsleitung und Elektrolyse 149; Bild. 490.
- Triäthylazoniumhydrat** : Darst., Eig., Lösl., Verh. 491.
- Triäthylazoniumjodid** : Zus., Bild. 490; Verh., Eig., Lösl., Platindoppelsalz 491.
- Triäthylmonoborsäureäther** : Darst., Eig., Lösl., Schmelzp., Verh. 862.
- Triäthylnaphtylphosphoniumjodid** : Formel, Darst., Eig., Schmelzp. 867.
- Triäthylsulfinjodür** : Darst. 617.
- Triäthylsulfidchloroplatinat** : Darst. eines neuen 617.
- Triamidophloroglucin** : Nichtbild. 571.
- Triamidotriphenylmethan** : Identität mit Paralukanilin 481.
- Tribensoylenbenzol** : vermuthliche Bild., Verh., Eig. 822.
- Tribensylamin** : Krystallf. 476.
- Tribensylaminaleun**, siehe schwefels. Aluminium-Tribensylamin.
- Tribensylaminchlorhydrat**, siehe chlorwasserstoffs. Tribensylamin.
- Tribensylaminplatinchlorid**, siehe Chlorplatin-chlorwasserstoffs. Tribensylamin.
- α-Tribromäthan** : vermuthliche Bild., Zus., Siedep. 411.
- Tribromäthylen** : flüssiges, Verh. gegen freien Sauerstoff 411.
- Tribromallyl** : Darst. 874.
- Tribrom-m-amidosulfobenzolsäure** : Identität der daraus erhaltenen Tribromsulfobenzolsäure mit derjenigen aus symmetrischem Tribrombenzol 840 f.
- Tribromanilin** : Bild. 560.
- Tribromanthrachinon** : Darst., Schmelzp., Eig., Verh., Lösl. 656; Umwandl. in Purpurin 664.
- Tribrombenzol (symmetrisches)** : Identität der daraus erhaltenen Tribromsulfobenzolsäure mit derjenigen aus Tribrom-m-amidosulfobenzolsäure 840 f.; Darst., Verh., Schmelzp. 843; Bild., Schmelzp. 846.
- Tribrombenzolsulfosäuren**, siehe Tribromsulfobenzolsäuren.
- Tribromdiacetylrescin** : Darst., Eig., Schmelzp. 578.
- Tribromdiacetylresorcin** : Darst., Schmelzp., Zus., Lösl. 559; Bild. 560.
- Tribromdiamidobenzolsulfosäure** : Darst., Baryumsalz 844.
- Tribromessigäther** : Darst., Eig., Verh. 676.
- Tribrommilchsäure** : Darst. 690.
- Tribrommilchsäure-Aethyläther** : Formel, Schmelzp. 690.
- Tribrommilchsäurebromalid** : Krystallf., Formel 690.
- Tribrommilchsäurechloralid** : Formel, Krystallf. 690 f.
- Tribrommonoacetylresorcin** : Darst., Eig., Schmelzp. 559; Zus., Verh. 560.
- Tribromnitrosulfobenzolsäure** : Umwandl. in Dibromamidobenzolsulfosäure 841.

- Tribromresorcin : Bild. 578.  
 Tribromphenanthren : Darst. 428.  
 Tribromphenol : Darst. 544; Bild. 545, 560; Nichtbild. 848.  
 Tribromphenylglyocoll : Darst., Eig., Formel, Lösl. 776.  
 Tribromresorcinon : Reductionsproduct 560.  
 Tribromresorcin : Bild. 559 f.  
 Tribromsulfobenzolsäure : Formel, Eig., Schmelzp., Verh., Salze, Chlorid, Amid 848, 846.  
 Tribromsulfobenzolsäuren : Identität der aus Tribrom-m-amidosulfobenzolsäure und aus symmetrischem Tribrombenzol erhaltenen 840 f.  
 Tribrom-o-xylol : Eig., Schmelzp. 578.  
 Tribrom-p-xylol : Darst., Eig., Schmelzp., 581.  
 Tribrom-m-Xylenol : Eig., Schmelzp. 579 f.  
 Tribrom-m-xylolmethylether : Darst., Lösl., Eig., Schmelzp. 580.  
 Tribromxylo : Darst. 854.  
 Tricarballesäure : Vork. in einem Ribbensafte 962.  
 Trichloracetal : Darst., Eig., Zus., Siedep., sp. G., Lösl., Verh. 520.  
 Trichloracetylchlorid : Siedep., Darst. 680.  
 α-Trichloranilin : Darst., Eig. 462; Schmelzp., Acetylderivat, Bild. 468.  
 s-Trichloranilin (gewöhnliches) : Darst., Eig., Schmelzp., Acetylderivat 462.  
 v-Trichloranilin : Darst., Schmelzp., Acetylderivat 468.  
 Trichloranthrachinon : Darst., Eig., Verh., Schmelzp., Lösl. 655.  
 Trichlorbenzole : Unters. 416.  
 Tri-p-chlorbensylamin : Schmelzp. 418.  
 Tri-p-chlorbensylechlorid : Schmelzp. 416.  
 Trichlorbutylenimid : Darst., Schmelzp. 616; Zus., Darst., Eig., Verh. 618.  
 Trichlorchinon : Bild. 758.  
 Trichloreyan : Darst. 385; Nichtbild. 386.  
 Trichlordimethylhydrochinon : vermuthliche Bild. 665.  
 Trichloressigsäure : relative Affinität, Entziehung von Kali, Natron und Ammoniak aus ihren monochloressigs., ameisens. und dichloressigs. Salzen durch Trichloressigsäure 29; thermochemisches Verh., Lösungswärme 96; vermuthliche Bild. 520.  
 Trichloressigsäureäther : Verh. gegen Cyankalium 321.  
 Trichloressigsäure-Anhydrid : Darst., Siedep. 678.  
 Trichloressigs. Natrium : Bildungswärme 96.  
 Trichlorhydrin : des Quereits, Darst., Zus., Eig., Schmelzp. 528.  
 Trichlorjod : Verh. gegen Aethylen 412.  
 Trichlorknallplatin : Zus., Darst., Verh. 311.  
 Trichlormilchsäure : Einw. auf Harzstoff 853; Verh. gegen Aldehyde, Verh. mit Salicylaldehyd 689 f.  
 Trichlormilchsäureäther : Verh. gegen Ammoniak 619.  
 Trichlormilchsäurebromalid : Formel, Krystallf. 690.  
 Trichlormononitrodimethylhydrochinon : Bild. 566.  
 ε-Trichlornaphtalin : Darst., Eig., Lösl., Schmelzp. 421.  
 Trichlornitrobenzol : Const., Darst., Eig., Schmelzp., Zers. 417.  
 Trichloroxyknallplatin : Darst., Zus. 310.  
 Trichloroxyvaleramid : Darst. 618.  
 Trichloroxyvaleriansäure : Salze, Acetylverbindung 618.  
 Trichloroxyvaleriansäure-Aethylether : Eig., Schmelzp., Siedep., Verh. 619.  
 Trichloroxyvaleriansäureamid (Trichlorvalerolactinsäureamid) : Zus., Darst., Eig., Lösl., Schmelzp., Chlorhydrat 618; Verh. gegen Ammoniak 619.  
 Trichloroxyvaleriansäurechloralid : Darst., Formel, Eig., Schmelzp., Siedep. 688.  
 Trichloroxyvaleroimidoäther : Darst. 618.  
 Trichlor-Diazopararosanilin : Zus., Gold-doppelsalz, Verh. gegen Wasser 479.  
 Trichlorresorcin : Darst., Zus., Eig., Lösl., Schmelzp. 558, 560; Verh. 558 f.  
 Trichlorvalerolactinsäureamid, siehe Trichloroxyvaleriansäureamid.  
 Tridymit : Krystallf., Identität mit Asmanit, Anal. Vork. im Quarz, künstliche Darst. 1212; Vork. 1214.  
 Triäthylmargarin : Vork., Eig. 787.  
 Triglycolamidsäure : Bild. 695.  
 Trihydrostrychnin : Darst., Zus. 910; Eig., Tartrat, Verh., Reactionen, Identität mit Trioxystrychnin 911.

isobutylamin : Bild., Darst., Eig., Siedep. 441; sp. G., Salze, Platindoppelsalze, Golddoppelsalze, Verh. gegen sobutyljodid 442.  
 jodanilin : Bild., Eig., Schmelsp., Lösl., Verh. 449.  
 -p-jodbenzylamin : Zus., Darst., Eig., Schmelsp., Lösl., Platindoppelsalze 419.  
 mellithsäure : Bild. 817.  
 mellithsäureanhydrid : Verh. gegen Resorcin 885.  
 methyläthylenbromür : Verh. gegen Wasser und Bleioxyd 409.  
 methyläthylenglycol : Verh. gegen verdünnte Schwefelsäure 522.  
 methylamin : Elektrolyse und Leitung 149; Vork. in Mercurialis annua 486; Darst. und Eig. einer Verb. mit Schwefelkohlenstoff, Verh. gegen Wasserstoff und Glühhitze 487; Einw. auf Monochlorhydrin 441; Anw. 1135.  
 methylcarbinamin : Salze und Verbb. 42.  
 methylcarbinol : Verh. gegen Salpetersäure 429 f.; vermuthliches Vork. 518; Esterbild. 515; Verh. gegen wasserfreie Oxalsäure 517.  
 methylcarbinolamin : Darst. aus Isobutyljodid 487 f.; Siedep., Salze 438.  
 methylcarbinoljodid : Verh. eines Gemenges mit Isobutylen gegen Basen 172, eines Gemenges mit Diisobutylen gegen Basen 878.  
 methyldioxybuttersäure : Bild. 445.  
 methylenbromür : Darst. 415.  
 methylglyceramin : Darst., Platindoppelsalze 441.  
 methyl- $\alpha$ -naphthylammoniumhydrat : Darst., Salze, Eig. 474.  
 methyl- $\alpha$ -naphthylammoniumjodid : Darst., Eig., Lösl., Zers. beim Erhitzen 174.  
 methyloxybutylactid : Darst., Eig., Lösl., Verh., Ueberführung in den zugehörigen Alkohol 445.  
 methylphenylammoniumjodid : Verh. gegen Salzsäure 472.  
 methylsulfin : Salze 518 f.  
 methylsulfinbromid : Bild. 684.  
 methylsulfinhydrat : Verh. gegen Schwefelwasserstoff, gegen Trimethylsulfinhydrat 519.

Trimethylsulfinjodid : Verh. gegen oxals. Silber 518; Darst. 685.  
 Trimethylsulfinpolysulfid : Darst., Zus., Verh. 519.  
 Trimethylsulfinhydrat : Darst., Zus., Verh. gegen Trimethylsulfinhydrat 519.  
 Trimethylsulfinulfid : Darst., Zus., Verh. 519.  
 Trimethyl-o-tolylammoniumchlorid : Eig., Lösl., Platindoppelsalze 475.  
 Trimethyltolylammoniumhydrat : Darst., Umwandl. in Dimethyltoluidin 470.  
 Trimethyltolylammoniumjodid : Bild. 470.  
 Trinitrobenzol : isomeres, Verh. gegen Anilin und Alkohol 485.  
 Trinitrobenzol-Anilin : Zus., Darst., Eig., Schmelsp., Lösl., Verh. 485.  
 Trinitrobenzol-Benzol : Darst., Eig. 484; Zus. 485.  
 Trinitrobenzol-Dimethylanilin : Eig., Schmelsp., 485.  
 Trinitrobenzol-Naphtalin : Darst., Eig., Zus., Schmelsp. 485.  
 Trinitrocellulose : Formel, Darst., physikalische Eig., Bild. 928 f.  
 Trinitrodiäthylhydrochinon : Darst., Eig., Schmelsp., Verh. gegen Ammoniak 564.  
 Trinitrodimethylhydrochinon : Darst., Lösl., Eig., Schmelsp. 566.  
 Trinitrodimethylresorcin : Zus., Darst. 555; Eig., Schmelsp., Lösl. 556.  
 Trinitro-p-diphenylbenzol : Darst., Schmelsp., Eig. 408.  
 Trinitronaphtol (Naphtopikrinsäure) : Eig., Lösl., Salze, Darst. 600 f.; Reductionsproduct, Oxydationsproducte 601; Darst., Eig. 1187.  
 Trinitrophloroglucin : Darst., Zus., Kristallf., Verh., Schmelsp., Eig., Lösl. 571; chemischer Charakter, Salze 572.  
 Trinitrosophloroglucin : Darst., Salze, Zus. 570; Eig., Lösl., Verh. 571.  
 Trinitrotoluol : gewöhnliches, Schmelsp., Additionsproducte mit aromatischen Verbb. 485.  
 Trinitrotriphenylcarbinol : Zus., Darst., Eig., Schmelsp., Lösl., Verh. gegen Chlorphosphor 478; Reductionsproduct 480.  
 Trinitrotriphenylmethan : Darst., Schmelsp., Lösl., Oxydationsproduct 478; Reductionsproduct 480.  
 Trinkwasser, siehe Wasser, natürlich vorkommendes.



- Trioxyanthracen**: Bild., Eig. 612; Bild., Eig., Lösl. 664 f.; siehe Purpurin.  
**Trioxychinon**: Darst. 652.  
**Trioxysterin**: Darst., Formel 1006.  
**Trioxysterindiacetin**: Darst., Formel, Verh. 1006.  
**Trioxysterinsalpetrigsäureäthyläther**: vermuthliche Bild. 1006 f.  
**Triphenylacetonitril**: Darst., Eig., Krystallf., Schmelzp., Lösl., Const., Verh., vermuthliches polymeres, Bild., Schmelzp., Verh. 479.  
**Triphenylarsendichlorid**: Formel, Eig., Schmelzp. Verh. 870.  
**Triphenylarsenoxyd**: Darst., Schmelzp. 870.  
**Triphenylarsenoxydhydrat**: Eig., Schmelzp., Bild. 870.  
**Triphenylarsenquecksilberchlorid**: Lösl., Verh. 870.  
**Triphenylarsin**: Bild., Darst., Krystallf., Schmelzp. 869; Siedep., Lösl., Verh. 870.  
**Triphenylbenzol**: Darst. 828; Darst. und Verh. eines Isomeren 833.  
**Triphenylcarbinol**: Umwandl. in Triphenylmethanchlorid 404; Bild. 684.  
**Triphenylacessigsäure**: Bild., Lösl., Eig., Krystallf., Schmelzp., Nitroderivat 479.  
**Triphenylmethan**: Darst., Nitrirung, Bild. 478; Bild. 479 f.; Darst. aus Aurin 482; Beziehungen zum Aurin 595; Bild. 684.  
**Triphenylmethanchlorid**: Zus., Verh. beim Erhitzen, Darst. 404; siehe Chlortriphenylmethan.  
**Triplis**: Formel 1232.  
**Triplödit**: Vork. 1280 f.; Eig., Isomorphie mit Wagnerit, Formel 1231 f.; Anal. 1233.  
**Tripoli**: Bild. aus Hornstein, Eig., Vork., Anw. 1214.  
**Trisulfo-m-oxybenzoesäure**: Darst., Eig., Formel, Verh. 848 f.; Salze 849.  
**Trithioacetaldehyd**: Unters. des Isomeren 616.  
**Trithioacetanilid**: Bild., Darst., Zus., Lösl., Eig., Schmelzp. 460; Verh. 461.  
**Trithionsäure**: Bild. 1131.  
**Trithions. Kalium, neutrales**: Lösungswärme 83.  
**Trithions. Salze**: Darst., Eig. 204 f.  
**Trithions. Thallium**: Darst., Krystallf., Verh. 204.  
**p-Tritoliarsin**: Bild., Eig., Schmelzp. 870.  
**Trivalerylen**: Bild. 875.  
**Trivalerylenmonochlorhydrat**: Verh. 876.  
**Trockenapparate**: Wärmeregulator 1095.  
**Trollit**: Vork. 1317.  
**Tropaeolin**: Darst. 493; Identität mit p-Asosulfoxybenzoesäure 496.  
**Tropaeoline**: als Indicatoren für die Alkalimetrie 1055.  
**Tropensäure**: Verh. 806.  
**Tschuking (Zerchitt)**: Anal. 973 f.  
**Türkischrothfärberei**: Mordant 1193.  
**Türkie**: Verh., Unters., Pigment, Eig., optische Eig., Beimengungen 1229 f.; Verh., Erk. Nohter 1230.  
**Turmalin**: Verh. 1195; Alter 1219; Zerstücklichkeit 1219 f.; grüner von Campo longo, Anal. 1237.  
**Tusche**: Unters. der Wärmestrahlung 28.  
**Tyrosin**: Darst., Verh. 924; Bild. 926; Vork. 946; Wirk. auf die Phenolabscheidung durch den Harn 991; Beziehung zu den Kresolen 1002; Nichtbild. 1023.  
**Ubyasa Schimperii**: Darst. und Anal. des Tschukings 973 f.  
**Ueberschweffelsäure**: Neutralisationswärme 94.  
**Ueberjodsäure**: Darst. 216 f.  
**Uebermangans. Didym**: Zus., Eig. 246; Nichtexistenz 250.  
**Uebermangans. Kalium**: als Kryogen, Kryohydrat 55; Lösungswärme 83; Dispersion 168 f.; Absorptionsspectrum 178 f.; Spectrum des reflectirten Lichtes 181; Verh. gegen Salzsäure 214; Reduktionsproducte, Formel 275 f.; Reduction 276; Wirk. auf Gase 277; Einw. auf schwefelhaltige organische Substanzen 859; Titerstellung mit oxals. Blei 1067; Anw. zur Best. von Zucker 1077.  
**Uebermangans. Lanthan**: Zus., Eig., Nichtexistenz 250.  
**Uebermangans. Zink**: Darst., Eig. 294.  
**Ueberschwefelsäure**: Bild. 201 f., Zen. 202; Darst. des Anhydrids 203.

- Ueberschwefelsäureanhydrid : bisherige Verwechselung mit Antozon und Wasserstoffhyperoxyd, Bild., vermuthliche Bild., Verh., Eig., Zers. 203 f.; Bild. 204.  
 Ueberschwefels. Baryum : Bild., Verh. 204.  
 Ullmannit : Verh. 1198.  
 Ulminproducte : Bild. aus Salicin 152.  
 Ultramarin : Bericht über die deutsche Ultramarinfabrikation, Bereitung, chemische Zus. beim Uebergang aus Grün durch Blau bis Roth, Selen- und Tellur-Ultramarin 1178; grünes, Umwandl. in violette und purpurrothe Farbstoffe 1178; weißes, Umwandl. in violette und purpurrothe Farbstoffe 1178; blaues, Umwandl. in violette und purpurrothe Farbstoffe 1178.  
 Undecolsäure : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl., Salze 786; Verh. 787.  
 Undecylensäure : Darst., Schmelzp., Siedep. 785 f.; Unters., Eig., Baryumsalz, Bromadditionsproduct, Verh. 786; Umwandl. in Undecylsäure 787.  
 Undecylsäure : Darst., Zus., Eig., Schmelzp., Siedep. Lösl., Verh. 787.  
 Unterbromige Säure : Verh. gegen Ammoniaksalze 352.  
 Unterbromigs. Alkalien : Verh. gegen Ammoniumsalze, Harnstoff und Oxamid 219.  
 Unterchlorige Säure : Bildungswärme 80; Einw. auf Schwefelwasserstoff 115, auf Phthaline 562.  
 Unterchlorigsäureanhydrid : Einw. auf Aethylen 371.  
 Unterchlorigs. Calcium : Darst. 1118 f.; siehe Chlorkalk.  
 Unterchlorigs. Didym : Zus., Eig., Darst. 248; Nichtexistenz 250.  
 Unterchlorigs. Lanthan : Zus., Darst., Eig. 249; Nichtexistenz 250.  
 Unterchlorigs. Magnesium : Darst. 1118.  
 Unterchlorigs. Natrium : Verh. gegen Salzsäure 215.  
 Unterjodsäure : Darst. 216 f.  
 Unterphosphorigs. Baryum : Lösungswärme 88.  
 Unterphosphorigs. Salze : Uebergang in den Harn 1009 f.  
 Unterphosphorsäure : Unters., Darst., Verh. gegen Chlornatrium 224.  
 Unterphosphors. Ammonium, neutrales : Darst., Eig., Verh. 225.  
 Unterphosphors. Ammonium, saures : Bild. 225; Krystallf. 226.  
 Unterphosphors. Baryum, neutrales : Darst., Eig. 226.  
 Unterphosphors. Baryum, saures : Darst., Krystallf., Verh. 226.  
 Unterphosphors. Calcium, neutrales : Darst., Eig. 226.  
 Unterphosphors. Lithium : Darst., Eig. 225.  
 Unterphosphors. Natrium, neutrales : Darst., Krystallf. 224.  
 Unterphosphors. Natrium, saures : Darst. 224 f.; Krystallf. 226.  
 Unterphosphors. Natrium,  $\frac{2}{3}$ , saures : Darst., Krystallf. 225.  
 Unterpetersäure : Dampfdichte bei niedrigem Drucke 84; Dissociation, Dichte 120 f.; Elektricitätleitung 148, 150; Absorptionsspectrum 178; Bedingungen der Bild. 220; Bild., Verh. gegen Wasser und Ozon oder Sauerstoff 221; Darst., Const. 223.  
 Unterpetrigs. Natrium : Darst., Verh. 222.  
 Unterpetrigs. Salze : Darst., Verh., Eig. 222.  
 Unterpetrigs. Silber : Darst. 222.  
 Unterschweifelsäure : Bild. 204; vermuthliche Bild. 207.  
 Unterschweifels. Salze, siehe dithion-saure Salze.  
 Unterschweifige Säure : Nichtbild. 1044; Best. neben schwefliger Säure 1045.  
 Unterschweifigs. Calcium : Bild. 1180; Verh. 1181.  
 Unterschweifigs. Chlorpurpureokobalt : Darst., Krystallf. 281.  
 Unterschweifigs. Kupferoxydul : Darst. von Doppelsalzen 288.  
 Unterschweifigs. Kupferoxydul-Natriumoxyd : Darst., Zus., Verh. 288.  
 Unterschweifigs. Natrium : Ausscheidung aus verschiedenen starken Lösungen, von Kryohydrat 56; Lösungswärme 88; Verh. gegen Salzsäure 215; Anw. 1175.  
 Unterschweifigs. Trimethylsulfin : Bild., Zus., Eig., Lösl., Verh. 519.  
 o-Uramidobenzoesäure, siehe Uramidosalylsäure.  
 Uramidosalylsäure (o-Uramidobenzoesäure) : Nitrirung 772.  
 Uran : Vork. in der Sonne 185; Scheid. von Eisen 1060.

- Uranglas : Fluorescenz 162.  
 Uranpecherz : Verh. 1198.  
 Ureohitin : Vork., Darst., Eig., Zus., Lösl., Verh., Reactionen 974.  
 Urechitis suberecta : Alkaloide 974 f.  
 Urechitoxetin : Darst. 974.  
 Urechitoxin, amorphes : Vork. 974; Eig., Darst. 975.  
 Urechitoxin, krystallisirendes : Vork., Darst., Eig., Lösl., Verh., Zus. 974.  
 Urethan : Bild. 889, 615.  
 Urethanbensamid : Darst., Eig., Lösl., Schmelzp. 774.  
 Urethanbenzoesäure (Oxyäthylcarboxyamidobenzoessäure) : Verh. 778 f.  
 Urethanbenzoesäure-Aethyläther : Bild., Formel, Darst., Eig., Lösl., Verh. 774.  
 Urin : Vork. von Phenol 1078; siehe Harn.  
 Urgewichte : Stoff 1095.  
 Urmalze : Stoff 1095.  
 Urobilin : Darst., Unters., Reduction, farbloses, Menge im Harn 1002 f.  
 Uronitrotoluolsäure : Darst., Eig., Verh., Verb. mit Harnstoff 988; Const. 989.  
 Usnea barbata : Unters. der Carbonusninsäure 880.  
 Usnetinsäure : Identität mit Dicarbonusninsäure 881.  
 Usninsäure aus *Zeora sordida* : Salse, Identität mit Carbonusninsäure aus *Usnea barbata* und Usninsäure aus *Usnea florida*, Verh. 880; Krystallf. 881.  
 Usninsäure, aus *Usnea florida* : Krystallf., Verh., Identität mit Usninsäure aus *Usnea barbata* und Carbonusninsäure aus *Zeora sordida* 880; Krystallf. 881.  
 Uvinsäure, siehe Pyrotitritsäure 781.  
 Valenz, siehe Werthigkeit.  
 Valeraldehyd : Verh. gegen Benzidin 618, gegen Chloralammoniak 616; Verb. mit Acetylchlorid 620; Verh. 689.  
 Valeraldehyd-Ammoniak : Verh. gegen salpeters. Silber 438.  
 Valeriansäure : normale, Vork. 674; aus Gährungsamylalkohol, Oxydation 716f.; Bild. 934; Vork. 1008; Gewg. 1135.  
 Valeriansäure-Borneoläther : Vork., Formel 980.  
 Valeriansäure-Leucein : Bild. 938.  
 Valerolactid : Darst., Eig., Schmelzp., Lösl. 716.  
 Valerylcyamidnatrium : Verh. 844.  
 Valerylcyamidsilber : Verh. 844.  
 Valerylen : aus Methyläthylbromid, Unters., Oxydationsproducte, Vork., Const. 868; Umwandl. in ein Terphenil 876; Oxydation, Darst. eines Ketons 876.  
 Vanadin : Vork. in der Sonne 185.  
 Vanadinate, siehe vanadins. Salse.  
 Vanadinpentoxyd : Unters. der Salfate, Verh. gegen Schwefelsäure 295.  
 Vanadinsäure-Anhydrid : Elektricitätsleitung, Elektrolyse 148; Verh. gegen Schwefelsäure 295.  
 Vanadins. Salse : natürlich vorkommende, Volbarthit 1327.  
 Vanadium-Oxyfluoride : Darst., Eig. 296.  
 Vanillin : Verh. gegen saures oxal. Diacetonamin 447; Vork. in der *Sambenzosäure*, Darst., Schmelzp., Eig. 622; Formel, Schmelzp. 764.  
 Vanillinumamarin : Nichtexistenz 799.  
 Vanillinsäure : Formel, Schmelzp. 765 f.; Derivate 767 f.; Lösl. 768.  
 Vanillinsäure-Methyläther : Formel, Eig., Schmelzp., Siedep. 768.  
 Vanillodiäcetonamin : Darst., Eig. 447; Zus., Lösl., Eig. 448.  
 Vanillylalkohol : Formel, Schmelzp. 764.  
 Variolit : Vork., mikroskopische Unters. 1284.  
 Variolit : Vork., Krystallf. 1230.  
 Vasculose : Vork., Best. 966, 972, 973.  
 Vateria indica : Pflanzentalg 978.  
 Vegetabilische Nahrungsmittel, siehe Nahrungsmittel, vegetabilische.  
 Vegetation der Pflanzen : Beeinflussung 945.  
 Veratrin : Absorptionsspectrum 871; Vork., Identität des Veratrin aus *Sabadill*-samen mit dem von Schmidt und Köppen, Vork., Darst. 905 f.; Salse 906 f.; Eig., Zus., Schmelzp., Const. 907; Formel 909; Reactionen 1061; siehe Cevadin.  
 Veratrinsäure : Verh. gegen Brom 554; Dimethylprotocatechusäure, Formel, Schmelzp. 765 f.; Derivate 767 f.; Lösl. 768; Verh. 771; Darst. 788; Bild. 905, 907.  
 Veratrinsäure-Methyläther : Formel, Darst., Eig., Schmelzp., Siedep. 768.  
 Veratroidin : Vork. 908; Darst., Eig., Lösl., Formel, Reactionen 909.  
 Veratroylcarbonsäure, siehe Dimethoxybenzoylcarbonsäure.

- Veratrum album** : Alkaloide 908 f.  
**Veratrum lobelianum** : Alkaloide 908 f.  
**Veratrylaldehyd (Methylvanillin)** : Formel, Schmelzp. 766.  
**Verbindungen** : binäre, Schmelzp. 84; einfache, Elektrizitätsleitung u. Elektrolyse 148; organische, Einw. von Chromoxychlorid, Nachw. der reduzierenden Eig. 819; Oxydation 820; Verh. schwefelhaltiger gegen übermangans. Kalium 858 f.  
**Verbrennung** : unvollkommene Verbrennung von Wasserstoff-Kohlenoxydgemischen 20.  
**Verbrennungsluft** : Vermehrung des Sauerstoffs 1115.  
**Verbrennungspunkt** : von Gasen 115.  
**Verdampfungswärme** : Berechnung 70.  
**Verdauung** : von Blutfibrin durch Pankreasferment 865; des Schafes 986 f.  
**Verdichtung** : Apparate zu Verdichtungsversuchen 41, 42.  
**Verin** : Bild., Darst., Eig., Schmelzp., Salse, Zus. 907; Vork. 908.  
**Verwerfungen** : Entstehung 1281.  
**Vesuvian** : Vork., Eig., Beimengungen, Anal. 1288.  
**Vicia craca** : Blumennectar 952.  
**Vinyläthyläther** : Darst., Eig., Siedep., Lösl., sp. G., Verh., Verh. gegen Jod, gegen Schwefelsäure, gegen Wasser, gegen Silbernitrat 521.  
**o-Vinylanisol** : Darst., Verh., Siedep., sp. G. 582.  
**p-Vinylanisol** : Siedep., sp. G. 582.  
**Vinylbromür** : als Ursache der Bild. von Aldehyd aus Acetylen 871; Verh. gegen Schwefelsäure 872; Siedep., Polymerisation, Eig. des Condensationsproductes 414 f.  
**Vinyldiacetonamin** : Bild. 445 f.; Darst. 446.  
**Violett** : Hofmann's, Spectrum 180; aus m-Toluidin 1181.  
**Vitellin** : Vork. 982.  
**Vivianit** : Verh. gegen Citronensäure 1198.  
**Vogelsier** : Farbstoffe 1013 f.  
**Volbarthit** : Vork., Eig., Formel 1227.  
**Volum** : der Atome 7; Aenderung bei der Neutralisation von Natron, Kali, Ammoniak durch Säuren, volumchemische Studien 27; spezifisches, Zusammenhang mit der chemischen Structur 29.  
**Vulcane** : Producte des Vulkans Monte Ferru 1287.  
**Vulkanöl** : Verh. 1171.  
**Wachholderbeeren** : Anal. 965.  
**Wachholderöl** : Unters. 979 f.; Gewg., Eig., Zus., Anw. 988.  
**Wachs** : elektrische Eig., Brechungsindex 147; Vork., Best. 968; Bienenwachs von Ficus gummifera 978 f.; der Sheabutter, Vork. von Carnaubawachs 1169; siehe Bienenwachs.  
**Wad** : Verh. gegen Citronensäure 1198.  
**Wägung** : im Vacuum 1039.  
**Wärme** : Wirk. von Wänden auf eingeschlossene Gase 44; Äquivalent, mechanisches, Best. 63; Gleichgewicht eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft 64; Best. hoher Siedep. mittelst einer neuen Form des Luftthermometers, allgemeine Aenderungen des Nullpunktes von Thermometern durch Erhöhung der Temperatur, Best. fester Temperaturpunkte, Temperaturmessungen, Best. kleiner Temperaturunterschiede durch das Mikrotasimeter, Messung hoher Temperaturen 67; Temperaturfläche von Luft, Kohlensäure und Wasser, Temperaturregulator 68; spezifische, Berechnung beider, im festen und flüssigen Zustande, Berechnung 70; spezifische des Galliums, Best. 71; des Palladiums, Best., Wärmecapazität der Mischungen aus Methylalkohol und Wasser 72; spec., Best. 78; spec., von Gasen, Wärmeleitung der Gase 75; des Eisens, Unters., der Baumwolle, der Schafwolle, der Seide 76; der Gesteine, der Hölzer 77; von Krystallen und seltenen Substanzen, in einer Steinkugel, Unters., des Eisens und Stahls, Aenderung durch Magnetisirung, Wärmeausstrahlung einiger Körper, Unters. 78; Best. der Wellenlänge der unsichtbaren Wärmestrahlen des Sonnenspectrums jenseits des Roths, thermochemische Untersuchungen, Genauigkeit 79; Lösungswärmen einiger Salse, des Chlors 80 f.; Lösungswärmen von Salsen 85 f.; mittlere Wärmeentwicklung von Salzen bei Aufnahme von Wasser 89; Verbindungswärme der Borsäure, der Thalliumverbin-

dungen, des chroms. Natriums 92; der Chromsäure mit Wasser, des sauren essigs. Natrium 95; Neutralisationswärme der Hydrate der Wasserstoffsäuren, der Ueberchlorsäure, Bildungswärme der Hydrate der Wasserstoffsäuren 94; Lösungswärme einiger Verbindungen 95; thermochemisches Verb. einiger Derivate der Essigsäure und Benzoesäure 96, 96; thermochemisches Verb. einiger Phenolderivate, Neutralisationswärme des Phenols, des Orthomononitrophenols, des Paramononitrophenols, des Metamonochlorphenols, des Dichlorphenols, der Pikrinsäure, Bildungswärme der Erdphosphate 96; Verbindungswärme der Verb. der Metallchloride mit Ammoniak 97; Bildungswärme des Phosphorwasserstoffs und Arsenwasserstoffs, des Kohlenoxychlorids und Kohlenoxydisulfids 98; Verbindungswärme von Kohlenoxyd mit Sauerstoff, mit Schwefel, mit Chlor, von Wasserstoff mit Sauerstoff, mit Schwefel, mit Chlor, Bildungswärme der Schwefelmetalle 99, der Metalloxyde, Wärmeentwicklung bei Zers. gelöster salpeters. Salze durch Schwefelwasserstoff 100, bei Zers. der Metalloxyde durch Schwefelwasserstoff 101; Verbindungswärme der Metalle mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod 102; Bildungswärme der Jodide und Oxyde von Quecksilber und Silber, Wärmeentwicklung von Aluminium mit Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff, von Zinn mit Chlor, Brom und Sauerstoff 106; von Phosphor mit Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff 107; von Arsen mit Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff 108; Wärmeentwicklung von Silicium mit Chlor, Brom, Jod und Sauerstoff 109, von Bor mit Chlor, Brom und Sauerstoff, von Wasserstoff mit Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff und Schwefel 110; Verbindungswärmen der Halogene mit Metallen und Wasserstoff, Wärmeentwicklung von Salzsäure und Salpetersäure mit Kalilauge, Wärmeentwicklung von verdünnter Kalilauge mit schwachen Säuren 113; Messung von Flammentemperaturen, Verbrennungspunkt von Gasen 115; Flammentemperaturen eines Stearinlichtes, einer Locatellilampe, einer Petroleumlampe

und einer Alkohollampe 117; Essig. auf kohlens. Calcium, Magnesiumhydrat, kohlens. Blei und Bleisäureoxyd 118; Best. der Siedetemperatur 119; Einfluß der Temperatur auf die Dissociation der Eisenoxysalze 127; Wärmeentwicklung durch Drehen der elektrischen Moleküle 127; Wärmeverbrauch bei Ueberführung des rothen Chromalauns in den grünen, Abhängigkeit der elektrischen Leitung schlechter Leiter von der Temperatur 144; unipolare Flammenleitung 146; Entbindung bei der Magnetisirung des Eisens, Thermomagnetismus 166 f.; permanenter Magnetismus des Stahls bei verschiedenen Temperaturen 157; Calorimeter, calorimetrische Versuche 159; Veränderung der optischen Constanten durch die Temperatur 164; Erklärung des verschiedenen Verh. des Wasserstoffs aus verschiedenen Quellen 194; Bildungswärmen von Metalloxyden 224; Bildungswärmen des schwefels. und kohlens. Natriums mit verschiedenen Wassergehalten 237; Wärmeentbindung bei der Verb. von Fluorbor mit Ketonen, Aldehyden und Kohlenwasserstoffen 320; Best. des Schmelz- und Verflüchtigungspunktes von Körpern 871; Wärmediffusion der Blätter 940; Verbrennungswärme der Nahrungsmittel 966; absoluter Siedep. 1038; Wärmeregulator für Trockenapparate, selbstthätiger Regulator 1095; Löhthroblasssalz 1098; Werthbest. von Braunstoffen 1163 f.; Verbrennungsprocess bei technischen Operationen, Bild. leuchtender Flammen 1164; Entwicklung in Gesteinen 1281; siehe Kältemischung. Wärmeleitungsfiguren: auf Krystallflächen 6.

Wärmetheorie: mechanische, Beziehung des zweiten Hauptsatzes zur Wahrscheinlichkeitsrechnung 64; aktinische Wärmetheorie, Grundsätze, Kritik der kinetischen Theorie 65, 66.

Wagnerit: Isomorphie mit Triplödit 1281.

Walzewit: Krystallsystem 1247.

Wasser: sp. G. der Gemische mit Schwefelsäure, Alkohol und Essigsäure 27; Spannkraft der Dämpfe aus Gemischen mit einatomigen Al-

- kohlen, mit Ameisensäure, mit Essigsäure und höheren Fettsäuren 88; Spannung des Dampfes bei verschiedenen Temperaturen 89; Verbreitung der Kohlensäure, Diffusion der Kohlensäure durch Wasser 46, von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff durch Wasser, Diffusionscoefficient für Kohlensäure und Wasser 49; Scheidung von krystallisirten Körpern durch einen trockenen Luftstrom 57; Ausfluß bei verschiedenen Temperaturen 63; Temperaturfläche 68; Wärmecapacität der Mischungen mit Methylalkohol 72, 73; Verb. gegen Jod, Zers. durch Chlor, Bild. aus Bromwasserstoff und Sauerstoff, aus Jodwasserstoff und Sauerstoff 111; elektrische Ströme beim Durchströmen durch Röhren 129, 180; galvanische Polarisation von Platin im Wasser 140, 141; Erhöhung des galvanischen Leitungsvermögens durch Säuren 145; specifisches Inductionsvermögen und Leitung 147; Elektricitätsleitung und Elektrolyse 148; Elektrolyse 150; Zers. durch elektromotorische Kräfte, Durchgang des galvanischen Stroms 154; Refraction des Dampfes gegen Luft 165; Einfluß auf die Spectren gelbster Körper 177 f.; Bild. von salpetrige. Ammonium beim Verdampfen 221; Bedeutung für die Pflanzen 940; Bild. von Ammoniak bei der Filtration durch schwammiges Eisen 1041; Nachw. im Alkohol 1074; Einw. auf Zink 1108; Reinigung, Einw. fettreichen Speisewassers auf die Kesselwände, Unschädlichmachung städtischer Abflußwasser 1116.
- Wasser, natürlich vorkommendes : arctisches Seewasser, sp. G. und Chlorgehalt 27; Kohlensäuregehalt 45; Vork. von Wasserstoffhyperoxyd im Regenwasser 201; Gehalt des Wassers der Lagunen von Toscana an Ammoniak und organischen Substanzen, Vork. von Ammoniumsalsen im Meerwasser 218; Anal. von Trinkwässern 1041; Best. der organischen Substanzen im Trinkwasser, der Salpetersäure, des Ammoniaks, des Chlors, Unters. des Wassers des Passaioflusses 1042 f.; Vork. von Jod im Meerwasser, Mineralwasseranalysen 1048 f.; Verwendung von Mineralwässern 1044; Best. der freien und halbgebundenen Kohlensäure 1058 f.; Nachw. von Leuchtgas im Brunnenwasser 1073 f.; Einw. von Brunnenwasser auf Zink 1108; Conservirung schlechten Brunnenwassers durch Salicylsäure, Wasserströmungen in Dampfkesseln 1115; Ermittlung des suspendirten Schlammes in fließendem Wasser 1117; Einfluß des Bodens auf Quellwasser 1143; Lithium in den Wässern trachytischer Gesteine 1286; Best. der organischen Bestandth., Best. des Ammoniaks im Meerwasser, Ablagerungen des Meerwassers 1292 f.; Ammoniak in Mineralquellen, Manganknollen aus dem Meeresgrund zwischen Japan und den Sandwichsinseln, unterirdischer Zusammenhang von Donau und Aach 1293; Schlamm der Donau 1294 f.; Anal. des Wassers der Donau, der Röhne und Arve, des Rio de la Plata, des Parana, des Uruguay 1295 f.; Wasser, deutsche : Schönbornquelle bei Kissingen 1296; Bad Homburg, Erlanger Brunnenwasser 1297; Schlangenbad 1298 f.; Gerolsteiner Schloßbrunnen 1299 f.; Marpinger Wasser, Maria-brunnen zu Huckstalle, Grubenwasser der Zeche Mont Cenis bei Solingen 1300; österreichische : Quelle zu Brtix, Eisenquelle von Oberweidlingau 1301; von Jochl 1302 f.; Hunyadi János-Bittersalzquellen bei Budapest 1303 f.; Ofener Bitterwasser 1304 f.; Therme vom Fusse des Blocksberges, Sündende Ofens, Graubündener Mineralquellen 1306 f.; Tenniger Wasser 1308 f.; französische : von Aix-les-Bains 1309 f.; von Marlioz 1310 f.; von Challes, italienische : Quelle zu Casteggio 1311 f.; Mutterlauge und Mutterlaugensalz der Saline von Volterra 1312 f.; griechische : warme Quellen der Thermopylen, englische : Londoner Trinkwässer, Londoner Badewässer 1313; russische : Quelle bei Ekaterinodar, afrikanische : Quelle bei der Capstadt 1314.
- Wasserdampf : Einw. auf glühende Holzkohlen 226, 1167; Absorption durch Blätter 939.
- Wasserglas : Darst. auf nassem Wege, Anw. 1133; Schwefelnatriumwasserglas in der Papierfabrikation 1174; siehe Natronwasserglas.
- Wassermoleküle : Distanz 9.

- Wasserpest (*Elodea canadensis*) : Verh. 941.
- Wasserpflanzen : Natrongehalt 949 f.
- Wasserstoff : Verflüssigung, Erstarrung 41, 42; Entzündung eines Gemisches mit 9 Vol. Sauerstoff 43; Diffusion durch Wasser 49; Gewg. mechanischer Arbeit durch Diffusion von Wasserstoff in Sauerstoff 64; Verbindungswärme mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor 99; Wärmeentwicklung mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel 110; Abscheidung aus Chlorwasserstoff durch Quecksilber 113; Verbrennungspunkt 115; Elektrizitätserregung mit festen Körpern 188 f.; Eindringen in Platin 189; Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen 153; Einfluss auf die Impulsion elektrolytischer Flüssigkeiten 155; verdünnter, Verh. der Elektrizität darin 155 f.; Verh. bei der Spectralanalyse, Spectrum 172; Vork. in der Sonnenatmosphäre 186; reduzierende Wirk. 192; allotropische Zustände, Reductionsvermögen 193; Bild. von salpetriger Säure und Salpetersäure beim Verbrennen 221; Unters. über die Bild. aus Wasserdampf und glühenden Holzkohlen 226 f.; Reduction von Metalloxyden 288 f.; Bedeutung für die Pflanzen 940; Einw. auf Oxyhämoglobin 999; Bild. bei der Fäulnis 1023 f.; activer 1025; Absorption durch Kupfer 1040 f.; Best. in Gasgemischen 1041; Darst. 1167.
- Wasserstoffhyperoxyd (Wasserstoffsperoxyd): Bild. 141; Verh., Vork., Verh. zu Thalliumoxydul 196; Darst. 197; Verh. mit Baryumhyperoxyd, Verh. zu und Verbb. mit den Hyperoxyden des Baryums, Calciums und Strontiums, Verh. gegen Alkalien 198 f.; Verbb. mit den Hyperoxyden von Natrium und Kalium 199 f.; Vork. in der Luft 200 f.; im Regen und Schnee, Bild. 201 f.; Verh. zu concentrirter Schwefelsäure 202; Anw. zur Darst. von Ueberschwefelsäure 203; Nichtvork. in Pflanzensäften 948; Verh. gegen m-Diamidobenzol 1047.
- Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gemische : unvollkommene Verbrennung 20.
- Wasserstoffsäuren : Bildungswärmen der Hydrate 94; Verdrängung der Halogene durch einander 110; Verh. gegen Metalle 112, 118.
- Wasserstoffverbindungen : Leitungswiderstand verdünnter Lösungen 141 f.
- Weide : Gasgehalt von Stocklingen 943 f.; Vork. von Milchsaure in der Rinde, pathologische Gebilde 969.
- Wein : Prüf. auf Glycerin 1074; Erk. eines Glycerinsatzes, neue Mostwage 1090; Best. der Gerbsäure 1088 f., des Alkohols und Extracts, Nachw. fremder Farbstoffe 1089 f.; Arsengehalt 1138; Behandlung, umgeschlagener, Conservirung, Säuren, Weinstein- und Aschengehalt 1161; Asche- u. Extractgehalt französischer Weiß- und Rothweine, Kelterung des Rothweins, Rothweinbereitung, Erk. fremder Farbstoffe im Rothwein, Darst. des Oenolins, Veränderlichkeit des Rothweinfarbstoffs, Gährung des Mostes in Cementfässern, Süßen des Mostes 1162 f.; Weingrümachern neuer Fässer 1163.
- Weinfarbstoff : Verh. 1089.
- Weinmost : Gährung von steril gemachtem an der Luft 1027.
- Weinsäure : Lösl. in Alkohol und Aether 58; Verh. gegen colloidales Eisenoxyd 128; Best. 972 f., 975; vermuthliche Bild. 1024; Best. im Weinstein, Nachw. in der Weinsäure 1080; Darst. 1186; Einw. auf Mineralien 1197.
- Weins. Alkalien : Verh. gegen Salzsäure 214 f.
- Weins. Antimon-Kalium : Zers. durch Dialyse 62; Verh. gegen Salzsäure 214 f.
- Weins. Calcium : Verh. bei der Fäulnis 1024.
- Weins. Chlorpurpurecobalt : saures, Darst., Krystallf. 282.
- Weins. Safranin : Spectrum 180.
- Weinstein : Best. der Weinsäure 1080; Verh. beim Umschlagen des Weins, im Wein 1161; Verarbeitung auf Weinsäure 1186.
- Weißblech : Gewg. des Zinns vom Weißblechabfällen 1111.
- Weißbleiers : Verh. gegen Citronensäure 1198; Krystallf. 1222.
- Weißbohnen, siehe Bohnen.
- Weißtellur, siehe Krennerit.
- Weißwein, siehe Wein.
- Weizen : Untera. 947; Untera. russischer Sorten 961 f.; Stärkefabrikation 1158 f.

- Weizenstärkefabrikation : Gewg. von Milchsäure, Buttersäure und Buttersäureäther aus den Waschwässern 1186.  
 Werkblei, siehe Blei.  
 Wernerit : Verh. 1198.  
 Werthigkeit : wechselnde des Kohlenstoffs 26.  
 Wicken : Bild. von Schwefelsäure beim Keimen 946.  
 Wickensamen : Vork. von Hemialbumose 982.  
 Wiesen : Kohlensäuregehalt des Bodens 1148.  
 Willemit : Verh. 1198.  
 Wismuth : Spectrum 174; Vork. in der Sonne 185; Legirung mit Arsen 282; Bild. 298; käufliches, Unters. 294; volumetrische Best. 1068; Einfluß eines Wismuthgehalts auf die Eig. von Goldlegirungen 1114.  
 Wismutharsenür : Darst., sp. G., Zus. 282.  
 Wismuthchlorid, siehe Chlorwismuth.  
 Wismuthoxyjodid : wahrscheinliche Bild. 106; Bild. 294.  
 Wismuths. Kalium : Verh. 298.  
 Wismuths. Salze : Unters., Verh. 298.  
 Wismuthsulfosalze : versuchte Darst. 298.  
 Wismuthverbindungen : Unters. 298 f.  
 Witherit : Verh. gegen Citronensäure 1198.  
 Wolfram : Entfernung aus Zinn 1111; Darst. 1118.  
 Wolframoxychlorid : Bild. 198.  
 Wolframsäure : Einw. auf kohlena. Kalium in hoher Temperatur 192; Verh. gegen Tetrachlorkohlenstoff 198; Darst. 1118.  
 Wolframs. Aluminium : Darst., Zus., Eig. 801.  
 Wolframs. Antimon : Darst., Eig. 801.  
 Wolframs. Chrom : Darst., Zus., Eig. 801.  
 Wolframs. Didym : Zus., Eig. 248.  
 Wolframs. Eisen : Bild., Verh. 801.  
 Wolframs. Eisenoxyd : Darst., Zus., Eig. 801.  
 Wolframs. Lanthan : Zus. 250.  
 Wolframs. Natrium : Anw. sur Darst. von Wolframsäure und Wolfram 1118.  
 Wolframs. Salze : der Sesquioxyde, Zus., Eig. 800 f.  
 Wolframs. Uranoxyd : Eig. 801.  
 Wolframs. Wismuth : Darst. 301; Verh., Darst. 802.  
 Wollastonit : Erk. mit dem Löthrohr 1040; Verh. 1198.  
 Wolle : Zus. australischer 988; Anw. zum Nachw. fremder Farbstoffe im Wein 1089; Trennung von der Pflanzenfaser, Const., Carbonisiren 1175 f.; Färbung mit Cyanpurpur 1179, mit Gallein und Cörulein 1186; Färben mit Alizarinblau 1192.  
 Woodwardit : Zus. 1226.  
 Xanthin : vermuthliche Bild. aus Blut-fibrin 366; Verh. im Blute 998; Darst. 994.  
 Xanthogens. Kalium : Verh. gegen Anilin 859.  
 Xanthogens. Salze : Anw. zur Entbindung von Schwefelwasserstoff 1048.  
 Xanthorhamnin : Darst., Eig., Identität mit  $\alpha$ -Rhamnegin und dem Rhamnegin von Lefort, Löel., Formel, Kaliumverb., Verh. 926 f.; Identität mit Quercitrin 928.  
 m-Xylenol : Verh. 782; Darst., Eig., Const. 797.  
 o-Xylenol : Darst., Eig., Krystallf., Schmelzp., Siedep., Verh. 578; Verh. gegen Kalihydrat 788.  
 p-Xylenol : Eig., Schmelzp., Siedep., Natriumverb. 580 f.; Verh. gegen Kalihydrat 788.  
 Xylenol, flüssiges : Methyläther 862.  
 m-Xylenole : Eig., Siedep., sp. G., Löel., Verh., Natriumverb. 579; Derivate, Eig., Schmelzp., Siedep., Verh. 580; Const. 584.  
 m-Xylenolmethyläther : Eig., Erstp., Siedep., Verh. 580.  
 p-Xylenolmethyläther : Eig., Siedep. 582.  
 o-Xylenolnatrium : Löel., Eig. 578.  
 p-Xylenolsulfosäure : Darst., Salze 561.  
 Xylenolsulfosäuren : Bild., Eig., Krystallf. 579; Salze 580.  
 o-Xylenolsulfos. Salze : Zus., Eig., Krystallf. 578 f.  
 Xylidin : aus Isoxytol, Identität mit  $\alpha$ -m-Xylidin, Verh. 796.  
 p-Xylidin : Darst., Siedep., Eig. 471; Löel., Salze 472.



- $\alpha$ -m-Xylidin : Darst., Eig., Siedep., Salze 795 f.; Identität mit  $\alpha$ -Xylidin von Hofmann und Wroblewsky, Formel 796.
- $\beta$ -m-Xylidin : Siedep., Salze, Formel 796.
- Xylidinsäurenitril : Darst. 852.
- Xylidins. Kalium : Darst. 852.
- Xylisäure : Bild., Schmelsp. 835.
- Xylisäurenitril : Darst., Schmelsp. 850.
- Xylis. Kalium : Darst. 850.
- Xylol : Verh. gegen Schwefelsäuremonochlorhydrin, Unters. 887; Verh. gegen Chlorkohlenoxyd 682; Bild. 885; Sulfoderivate 849 f.
- m-Xylol : Vork., Trennung von o-Xylol 886; Sulfosäuren 849 f.; Darst. 850; Verh. gegen p-Toluolsulfoclorür und m-Xylolsulfoclorür 859; Darst. 959.
- o-Xylol : Gewg. aus Theeröl 885 f.; Trennung von m-Xylol 886; Siedep. 887; Verh. 851.
- p-Xylol : Gewg. aus Theeröl 885 f.; Vork. im Xylol 887; Darst. 850.
- m-Xylolsulfinsäuren : Darst., Schmelsp. 886; Formel, Eig., Schmelsp., Salze 850.
- o-Xylolsulfinsäure : Verh. gegen Baryumhyperoxyd, Darst., Eig., Schmelsp. 886; Darst., Schmelsp. 851.
- p-Xylolsulfinsäure : Lösl., Eig., Schmelsp. 851.
- m-Xylolsulfins. Natrium : Darst., Eig., Trennung von o-xylolsulfins. Natrium 886.
- o-Xylolsulfins. Natrium : Darst., Eig., Trennung von m-xylolsulfins. Natrium 886.
- Xylolsulfoamid : Unters., Umwandl. in p-Sulfoaminisophtalsäure 792.
- Xylolsulfoamide : Nichtbild. des Amids vom Schmelsp. 182° 149; Schmelsp., Verh. 850; Oxydation 851 f.
- o-Xylolsulfoamid : Eig., Schmelsp. 887.
- $\alpha$ -Xylolsulfoamid : Schmelsp., Const. 851; Verh., Schmelsp. 853.
- $\beta$ -Xylolsulfoamid : Schmelsp., Const. 851, 852; Verh., Oxydation 853.
- $\alpha$ -m-Xylolsulfoamid : Oxydation 853.
- m-Xylolsulfoclorid : Verh. gegen m-Xylol 859.
- o-Xylolsulfoclorid : Eig., Schmelsp. 887.
- Xylolsulfosäure : Unters. einer durch Einw. von Schwefelsäuremonochlorhydrin auf Xylol dargestellten 887.
- m-Xylolsulfosäure (1, 2, 3) : Darst., Eig., Salze, Chlorid 850.
- m-Xylolsulfosäure (1, 3, 4) : Darst., Eig., Formel, Salze, Chlorid 850.
- o-Xylolsulfosäure (1, 2, 4) : Formel, Eig., Darst., Salze, Chlorid, Amid 851.
- p-Xylolsulfosäure : Darst., Verh. 386; Formel, Eig., Anw. 850; Amid, Chlorid, Salze 851.
- $\alpha$ -m-Xylolsulfosäure : aus  $\alpha$ -Xylolsulfoamid, Const. 851 f.; Bromirung 854; Const. 855.
- $\beta$ -m-Xylolsulfosäure : Schmelsp., Darst., Const. 855.
- Xylolsulfosäuren : Umwandl. in Xylenole 578.
- p-Xylolsulfosäurehydrat : Darst., Eig., Zus. 386.
- o-Xylolsulfos. Baryum : Bild. aus o-Xylolsulfinsäure, Zus. 386; Eig., Lösl. 387.
- p-Xylolsulfos. Baryum : Zus., Eig., Lösl. 386.
- $\alpha$ -m-Xylolsulfos. Baryum : Bromirung 854.
- $\alpha$ -m-Xylolsulfos. Kalium : Umsetzungen 851 f.
- o-Xylolsulfos. Natrium : Zus., Eig. 387.
- p-Xylolsulfos. Natrium : Zus., Eig., Verh. 886.
- $\alpha$ -m-Xylolsulfos. Natrium : Bromirung 854.
- Xylolketon : Darst., Eig., Siedep., Erstp., Verh. 682.
- Youngit : Formel, Beschreibung, Zus. 1206 f.
- Ytterbinerde : Darst., Eig., Vork., Äquivalentgewicht Salze 261.
- Ytterbium : Atomgewicht 261.
- Ytterbiumhydrat : Darst., Verh. 261.
- Yttererde : Vork., Eig., Zus., Spectrum 259.
- Yttrium : Vork. in der Sonne 185.
- Ytrogammit : Bild., Eig., opt. Eig., Zus. 1217.
- Zea Mays : Ferment der Samen 1036.
- Zellstoff : Best. 966, 973 f., 975; siehe Cellulose.

- Zeeolithe** : L  throbranalyse, Einfluß zeeolithischer Silicate auf die Absorption von Salzen durch den Boden 1140; L  throhrreactionen, Färbungen 1266.
- Zea sordida** : Unters. der Usninsäure 880 f.
- Zerebri  t**, siehe Tschuking.
- Ziegenhaare** : Verh. 968 f.
- Zimmtalkohol** : Verh. 767.
- Zimmtblätteröl** : Eig., Unters. 981.
- Zimmtöl** : Vork., Eig., Verh. 962.
- Zimmtinde** : Zimmtöl 962.
- Zimmtsäure** : Addition von Bromwasserstoff 329; Bild. 741; Vork. 981.
- Zimmtsäure-Aethyläther** : Eig., Siedep., Verh. 798.
- Zimmtsäure-Methyläther** : Eig., Schmelzp., Siedep., Verh. 798.
- Zimmtsäure-Normalpropyl  ther** : Eig., Siedep., Verh. 798.
- Zink** : Verbindungswärme mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod 102; Einw. auf Wasserstoffsäuren 112; und Kupfer, elektromotorische Kraft mit schlechten Leitern 188; Elektricit  tserrregung mit Gasen, 188; Spectrum 174; Eig. des durch dasselbe abgeschiedenen Wasserstoffs 194 f.; Legirung mit Arsen 282; elektrolytische Best. 1062 f.; Trennung von Kupfer, Best. 1068 f.; Best. im Zinkstaub, Scheid. von Nickel 1064; Best. in Bronzemünzen, in Legirungen 1066; continuirliche Gewg. in Gebl  seschacht  fen, Verdichtung der Zinkdämpfe in Gebläseöfen, Zinkindustrie in den Vereinigten Staaten, Gewg., Best. in solchen Erzen 1107 f.; Verh. gegen Wasser und Salzlösungen 1108; Lösl. in fetten Oelen 1169.
- Zinkäthyl** : elektrische Leitung 149; Verh. gegen Bromacetylchlorid 677.
- Zinkamalgam** : quecksilberreiches, Impulsion elektrolytischer Flüssigkeiten im Contact damit 154.
- Zinkamyl** : elektrische Leitung 149.
- Zinkarsen  r** : Zus., Darst., Eig., Krystallf. 232.
- Zinkblende** : Anw. zur Darst. von schwefliger Säure 1120; Verh. gegen Citronensäure 1198; Krystallf. 1206.
- Zinkferri  t** : Darst., Zus., Eig. 266.
- Zinkfluoroxovanadat** : Zus., Darst., Krystallf., Eig. 299.
- Zink-Kupferkette** : von Gladstone u. Tribe, Wirk. 191.
- Zinkmanganit** : Darst. 274; Zus., Eig. 275.
- Zinkmethyl** : elektrische Leitung 149; Verh. gegen Bromacetylchlorid 677.
- Zinkoxyd** : Bildungswärme 100; Darst. und Magnetismus der Verb. mit Eisenoxyd 266; Darst. des krystallisirten 288; Gewg. 1120.
- Zinkoxydhydrat** : Zersetzungswärme durch Schwefelwasserstoff 101.
- Zinksalze** : Bedeutung für die Pflanzen 940.
- Zinkspath** : Verh. gegen Citronensäure 1198.
- Zinkstaub** : Werthbest. 1064.
- Zinksulphhydrat** : Darst. 284.
- Zinkultramarin** : Darst. 1177.
- Zinn** : Wärmeentbindung mit Sauerstoff, Chlor und Brom 106; Einw. auf Wasserstoffsäuren 112; Vork. in der Sonne 185 f.; Eig. des durch dasselbe abgeschiedenen Wasserstoffs 195; Legirung mit Arsen 282; Verh. gegen Aluminium 245; Trennung von Arsen 1051 f.; Reindarst., Gewg. von Weissblechabf  llen 1111; Verh. gegen fette Oele 1169; Vork. im Lithiumglimmer 1281.
- Zinnamalgam** : quecksilberreiches, Impulsion elektrolytischer Flüssigkeit im Contact damit 154.
- Zinnarsen  r** : Darst., sp. G., Zus. 232.
- Zinndiphenylbromid** : Formel, Darst., Eig., Schmelzp. 864.
- Zinndiphenylchlorbromid** : Darst. 863 f.; Zus., Eig., Krystallf., Schmelzp., Verh. 864.
- Zinndiphenylchlorid** : Darst., Zus., Eig., Krystallf., Verh., Lösl. 868.
- Zinndiphenylchlorjodid** : Darst. 863 f.; Verh., Eig., Krystallf., Schmelzp. 864.
- Zinndiphenyldi  thylloxid** : Formel, Darst., Krystallf., Schmelzp., Verh. 864.
- Zinndiphenyldichlorid** : Verh. 864.
- Zinndiphenylhydroxylchlorid** : Formel, Eig., Lösl., Verh. 863.
- Zinndiphenyljodid** : Verh. 864.
- Zinndiphenylmonochlorid** : Bild. 864 f.
- Zinndiphenyloxylchlorid**, siehe Zinndiphenylhydroxylchlorid.
- Zinndiphenyloxid** : Bild. 863 f.; Eig., Verh. 864.

Zinnober : Verh. 1198; Beschreibung 1206.

Zinnoxychlorid : Entstehung aus Zinnchlorür und Sauerstoff, und Zinnoxydul und Chlor 107.

Zinnoxyd : Bild. aus Jodäsan durch Einw. von Sauerstoff 105; Bildungswärme 106.

Zinnoxydul : Bildungswärme 106; Verh. gegen Chlor 107.

Zinnphenylchlorid : Darst., Verh. 863.

Zinnphenylhydroxychlorid : Bild., Darst., Schmelzp. 868; Verh. 864.

Zinnäure : Bild. aus Zinnbromür 106; aus den Jodiden des Zinns, aus Zinnchlorür 107; Verh. gegen Tetrachlorkohlenstoff 198; siehe Zinnoxyd.

Zinntriphenylchlorid : Verh., Darst., Schmelzp. 868 f.; Eig. 864.

Zinntriphenyloxyd : Salse, Hydrat 865.

Zinnverbindungen : Wärmeentwicklung bei der Bild. 106.

Zirkon : Zwillinge 1214.

Zittwersamen : Werthbest. 967 f.

Zolait : Vork., Eig., Beimengungen, Formel 1287; Anal. 1288.

Zucker : sp. Rotationsvermögen von Rohrzucker 187; Bild. von reduciendem, Oxydation 919; inactiver aus Rohrzuckern und Melasse 920 f.; aus Ochsenherzen, Menge, aus Leinsamenschleim mit Magensaft bereiteter, Bild. 922; Vork. eines gährenden und reducienden in Pflanzen neben Inosit 928; aus Lupinin 981; Zunahme beim Reifen von Trauben, beim Nachreifen 947 f.; Anhäufung in Pflanzen 951; Vork. von Rohrzucker 947, 952; Best. im Blumennectar 952 f.; Verh. 958; Bild. aus Lobelin 957; aus Hedersäure, in Kartoffeln 960; Vork., Best. 963; Cathartomannit 966 f.; Bild. aus Fragarianin, Vork. 971, 976; Bild. 978; im Blut 985; Gährung 1014 f.; Umwandl. in Alkohol durch Electricität 1015; Inversion von Rohrzucker durch nie-

dere Organismen 1016; Buttersäuregährung 1018; Umwandl. in Buttersäure 1019; Verh. von Rohrzucker 1016; Best. im Blut, Vork. im Harn nach Chloroformeinahme 1093; neues Saccharometer 1097; Darst. von Thonerdehydrat zur Entfärbung des Zuckersafts 1127; Einfluß des Dextrins auf die Untere. der Rohrzucker 1146 f.; Verh. des krystallisirbaren gegen verschiedene Substanzen, Verh. des Rohrzuckers bei 100° C., Invertirung von Rohrzucker 1147 f.; Gewg. von Glucose aus Getreide, Zers. des Zuckerkalks, Umwandl. von Stärke in Dextrin und Stärkesucker durch Kohlensäure, Vork. von Arsen im Stärkesucker, Verbesserung geringerer Stärkesyrups 1148 f.; Zuckerraffination 1149 f.; Untere. des Rübensaftes, Aschengehalt der Rübensäfte 1150 f.; Scheid. des Rübensaftes mit Thonerdehydrat, Abscheid. des krystallisirbaren Zuckers aus der Melasse 1151 f.; Glucosen der Colonialsucker und Melassen, Lösungsvermögen der Melasse, Werthbest. der Knochenkohle, Best. des drüsenphosphors, Kalks in der Knochenkohle 1152 f.; Umwandl. von Stärke in Traubenzucker durch Kohlensäure, Gewg. aus Getreide 1154 f.; Einw. des Malzes auf Stärkekleister bei Anwesenheit von Kohlensäure, Umwandl. des Rübensuckers in Rübensgummi 1155; der Bierwürze 1157; siehe Glucose, Dextrose, Stärkesucker, Saccharose, Traubenzucker.

Zuckereisenoxyd, lösliches : Darst. 264.

Zuckerkalk : Zers. 1148, 1151.

Zuckerrüben : Bild. von Alkohol 1017.

Zuckersäfte : Inversion der Saccharose 920.

Zunderers : Anal., Formel, Umprung 1210.

Zustandsänderungen der Körper : Theorie, Apparate 41.

Zweige : Gasgehalt 942.

Zwiebeln : von Erythronium dens canis, Anal. 975; siehe Küchenzwiebel 1006.









